Ueber Isatogene und Iso-Isatogene

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen
Fakultät der Universität Basel
von

Adolf Bolliger
aus Schmiedrued (Aargau)

ZÜRICH.
Buchdruckerei W. Coradi-Maag.
1921

Ueber Isatogene und Iso-Isatogene

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen
Fakultät der Universität Basel
von

Adolf Bolliger
aus Schmiedrued (Aargau)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ZÜRICH.
Buchdruckerei W. Coradi-Maag
1921

Genehmigt von der mathematisch - naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Rupe und Fichter.

Basel, den 27. Oktober 1921.

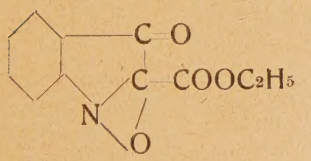
Prof. Dr. H. Mohrmann,
Dekan.

Das erste Isatogenderivat wurde im Jahre 1881 bekannt; es war der von *Baeyer* bei seinen Arbeiten über Indigblau entdeckte Isatogensäureaethylester [1]), welchem er die Formel I zuerteilte. Ein Jahr darauf stellte er noch das Diisatogen dar [2]), für welches eine analoge Formel II in Aufnahme kam.

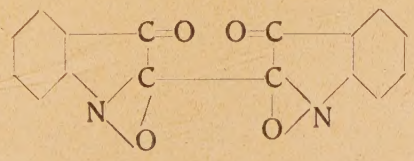
34 Jahre später kam *Paul Pfeiffer* auf diese Körperklasse zurück anläßlich seiner Untersuchungen über Stilbene. Er fand in eingehenden Untersuchungen, daß viele o-nitrirte Chlorstilbene, Tolane und Propiolsäureester mit Pyridin, häufig unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, in Isatogene übergehen, wodurch eine große Zahl von diesen Verbindungen zugänglich wurde [3]). (Vergl. Formel III—IV.)

Noch vor *Pfeiffer* zwar, aber ohne auf den Zusammenhang mit den von *Baeyer* entdeckten Verbindungen hinzuweisen, stellten zwei italienische Chemiker *Angeli* und *Angelico*, einen neuen Repräsentanten dieser Chinonreihe dar, das Phenylisatogen. Die beiden Forscher oxydierten das Nitroso-oxyphenylindol zu Phenylisatogen. [4]) (Formel V und IV.)

Vor ungefähr drei Jahren fand *Paul Ruggli* Isomere der Isatogene, die jetzt als Isoisatogene bezeichnet werden sollen [5]).

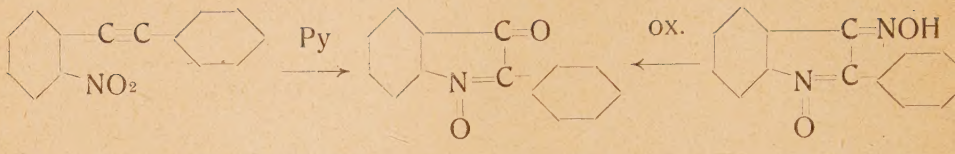


I



II

[1]) B. **14**, 1741 (1881)
[2]) B. **15**, 52 (1882)
[3]) An. **411**, 72 (1916)
[4]) Atti R. Acad. dei Lincei Roma 5 **15**, II, 761 (1906); Z. **1907**, I 732
[5]) B. **52**, 1, (1919)



III IV V

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Hauptabschnitte:

A. Ueber die Konstitution der Isoisatogene,

B. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene,

C. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isatogene,

D. Einwirkung von organischen Basen auf o-Nitrophenylacetylen, o-Nitrophenylpropiolsäure und ihre Derivate,

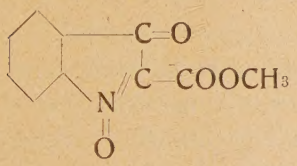
E. Angaben über Darstellung von Ausgangsmaterialien.

A. Ueber die Konstitution der Isoisatogene.

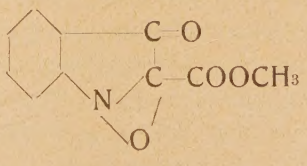
In seinen gründlichen Untersuchungen über die Klasse der Isatogene hat *Paul Pfeiffer* gezeigt [1]), daß diese mehr oder minder tieffarbigen Verbindungen chinoiden Charakter haben und daher mit 5-wertigem Stickstoff formuliert werden müssen. Als Beispiel sei die meta-chinoide Formel I des Isatogensäuremethylesters angeführt. Der chinoide Charakter beruht auf dem Vorkommen der $>C=O$ und $=N-O$ Gruppe in Meta-Stellung im Indolenin-Fünfring. Die beiden Gruppen wirken auch oximbildend sodaß zwei isomere Oxime erhältlich sind. (Beim Isatogensäuremethylester wurde nur ein Oxim vorgefunden, auf welches ich später noch zurückkommen werde.)

Ferner hat *Pfeiffer* in zwei Fällen durch Kombination mit der zugehörigen Indoxyl-componente ein typisches dunkelfarbiges Chinhydron isolieren können.

Wie *P. Ruggli* zeigte, lassen sich die Isatogene durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in hellerfarbige Isomere überführen, für welche die seinerzeit von *Baeyer* den Isatogenen zugeschriebene Dreiringformel als wahrscheinlich angenommen wurde. (Formel II.)



I



II

Der Grund für diese Formulierung liegt zunächst in der helleren Farbe, in der Bildung von nur einem Oxim und vor allem in der Indifferenz gegen angesäuerte Jodnatrium-Aceton-

[1]) An. **411**, (Zusammenfassung). (1916.)
[2]) B. **52**, 1 (1919)

lösung, während im Gegensatz hierzu die chinoiden Isatogene hiebei Jod in Freiheit setzen, also typisch oxydierende Wirkung der Chinone zeigen. Der Verlust des chinoiden Charakters bei der Umlagerung beruht also offenbar auf einer Umwandlung der Gruppe =N=O, worauf ich übrigens bei der Oximierung noch einmal zurückkommen werde.

Obgleich ich bisher keine Tatsache fand, welche gegen die angenommene Dreiringformulierung spricht, möchte auch ich dieselbe nur mit Vorbehalt annehmen. Die nicht-chinoiden Isomeren der Isatogene werden im Folgenden einfach als Iso-isatogene bezeichnet.

Zunächst sei erwähnt, daß beide Isomere monomolekular sind. Dieses ging bereits aus den äussern Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit) mit Wahrscheinlichkeit hervor und wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Aceton bestätigt; als Beispiel dienten der chinoide und der iso-Isatogensäuremethylester, die sich wegen ihrer relativ leichten Löslichkeit hierzu eigneten.

Als weiteres Beispiel wurde dann der Isatogensäureäthylester, (Smp. 112°) mit alkoholischer Salzsäure umlagert und ein hellgelbes Isomeres vom Smp. 146° erhalten.

Ich stellte auch Versuche mit dem Di-Isatogen an, welches sich besser als nach der Schwefelsäuremethode von *Baeyer* [1]) durch Belichten einer Chloroformlösung des o-ò-Dinitro-diphenyl-diacetylens darstellen läßt.

Diese Umlagerung verdient ein gewisses Interesse, da sie die erste Isatogensynthese ohne Mithilfe von Schwefelsäure oder Pyridin darstellt. Auch trockenes Dinitro-diphenyl-diacetylen verwandelt sich im Sonnenlicht oberflächlich rasch in Diisatogen. In heißem Pyridin findet keine Umlagerung statt, mit Chinolin bildet sich Indigo.

Das schwerlösliche Diisatogen wird von alkoholischer Salzsäure auch in der Wärme nur langsam angegriffen und bei Dauerversuchen bei höherer Temperatur und unter Druck entstand nur ein amorpher weißer Körper.

---

[1]) B. **15**, 52 (1882)

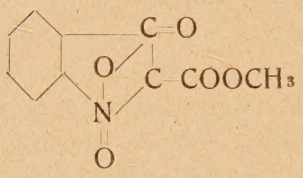
Hinsichtlich der Formel der Iso-Isatogene habe ich zunächst noch zwei andere Möglichkeiten diskutiert.

Eine Formel III war, abgesehen von stereochemischen Gründen, schon deshalb ausgeschlossen, weil eine derartige Aminoxydformel der Substanz oxydierende Eigenschaften verleihen sollte, die aber hier fehlen. Dagegen zog ich noch eine Phenolformel IV in Betracht, auf deren Möglichkeit Hr. Prof. *Pfeiffer* freundlichst aufmerksam gemacht hatte. Die Bildung einer solchen Formel wäre analog der Umwandlung von Nitrobenzol in Nitrosophenol. Nun treten aber, soweit mir bekannt, derartige Wanderungen des Nitrosauerstoffs in den Kern nur beim Erhitzen mit starken Alkalien ein und verlaufen wenig glatt, während z. B. die Umwandlung der chinoiden Isatogensäureester in die Isoform schon beim Stehen mit salzsäurehaltigem Alkohol in der Kälte glatt und fast quantitativ erfolgt.

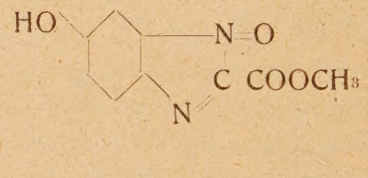
Zur Klärung der Frage wurde zunächst geprüft, ob sich beim Isatogensäureester die nach Formel IV zu erwartenden phenolischen Eigenschaften nachweisen liessen; jedoch fanden sich keinerlei Anzeichen hiefür. Mit Eisenchlorid gibt er keine typische Reaktion, gegen Brom ist er bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Er kuppelt nicht mit Diazolösungen. Dieser Versuch wurde in wässrigem Pyridin ausgeführt, da Alkali anderweitige Veränderungen hervorruft. Durch einen Kontrollversuch hatte ich mich überzeugt, daß normale Phenolkuppelungen in wässrigem Pyridin ausführbar sind. In wässrigem Alkali ist der Isatogensäureester vorerst nicht löslich, wird aber allmählich namentlich auf Zusatz von etwas Alkohol mit intensiver, dunkelvioletter, bald wieder verschwindender Farbe aufgenommen. In Soda oder Ammoniak tritt dasselbe langsamer, in Bicarbonat nicht ein. Eine definierbare Substanz wurde hierbei bisher nicht erhalten. Die Reaktion erinnert an den Uebergang des violetten Isatinkaliums in farbloses isatinsaures Kalium, doch ist jene Färbung weniger rotstichig als diese. Die Empfindlichkeit gegen Alkali macht einige weitere Phenolreaktionen hier unmöglich. In reinem oder wasserhaltigem Pyridin ist die Substanz anscheinend mit gelber Farbe unverändert löslich. Eine Acetylierung oder Benzoylierung gelang nicht. Auf das Verhalten gegen Phenylisocyanat kommen wir weiter unten zurück.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß ich mit dem chinoiden Methylester bei der Einwirkung von Alkali analog von *Baeyers* Versuch mit dem Aethylester, o-Azobenzoesäure erhielt [1]).

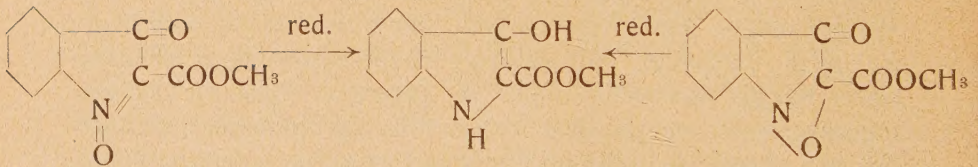
Nachdem die genannten Gründe bereits gegen eine Phenolformel IV gesprochen hatten, ließ sich dieselbe endgültig dadurch widerlegen, daß beide Formen, der chinoide und der Iso-Isatogensäureester mit Zinnchlorür zu Indoxylsäuremethylester (Formel V) reduziert werden. Eine Phenolform hätte hierbei einen Oxy-indoxylsäureester ergeben müssen. Ein Unterschied zeigte sich nur bei der chinoiden Form in der lebhaftern Reaktion. Die Verschiedenheit beider Formen kann also nur in einer verschiedenen Anordnung der NOC-Gruppe liegen.



III



IV



V

Als neue Tatsache stellte ich an den Iso-Isatogensäureestern fest, daß sie sich durch Erhitzen wieder in die chinoide Form zurück verwandeln lassen: Zunächst wurde dieses beim Isoaethylester beobachtet, aus welchem sich nach fünf Minuten langem Erhitzen über den Schmelzpunkt (146 °) chinoider Ester isolieren läßt. Näher untersucht habe ich diesen Vorgang beim leichter

[1]) B. **15**, 55 (1882)

in reiner Form erhältlichen Iso-Isatogensäuremethylester und ihn sowohl beim Erhitzen für sich wie auch in Eisessiglösung umgewandelt. Beim trockenen Ester habe ich bei 150 – 175 ° die Rückumlagerung in chinoiden Ester beobachtet, wobei ein Teil der Zersetzung anheimfällt. In Eisessig wird die gelbe Lösung schon bei einmaligem Aufkochen orange und zeigt nun auch nach dem Erkalten oxydierende Eigenschaften gegen Jodwasserstoff. Beim Verdunsten krystallisiert neben Iso-Ester eine geringe Menge des chinoiden Esters. Versuche mit einer frischen Lösung bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß bei etwa 90 ° die Umwandlung beginnt, kenntlich am Oxydationsvermögen und an der Farbe.

Die oxydierenden Eigenschaften bleiben auch bei langem Stehen in der Kälte erhalten. Erhitzt man eine halbe Stunde zum Kochen, so ist der Iso-Ester verschwunden; zwei Drittel der Substanz lassen sich nunmehr als chinoider Ester isolieren, während der Rest aus harzigen Beimengungen besteht.

Die reingelbe methylalkoholische Lösung des Iso-Esters zeigt auch bei tagelangem Stehen keine Farbveränderung und keine oxydierenden Eigenschaften, auch nicht beim Aufkochen; es findet also unter diesen Bedingungen keine Rückumlagerung statt, da die empfindliche Jodwasserstoffreaktion schon Spuren von chinoider Substanz anzeigt.

Am glattesten verläuft die Rückumlagerung mit Phenylisocyanat. Als der Iso-Isatogensäureester zur Prüfung auf eine etwa noch vorhandene Hydroxylgruppe mit Phenylisocyanat behandelt wurde, krystallisierte aus der braunen Lösung beim Erkalten in sehr guter Ausbeute der chinoide Isatogensäureester fast rein aus.

Ich möchte diese Reaktion in Anbetracht ihres glatten Verlaufes nicht nur dem Einfluß der Wärme zuschreiben, sondern nehme eine intermediäre Beteiligung des Phenylisocyanats an, da dieses ja auch in andern Fällen mit der NOC-Gruppe zu reagieren vermag [1]).

Beim Eisessigversuch erscheint mir bemerkenswert, daß eine nicht-chinoide Substanz durch bloßes Erwärmen in die chinoide

[1]) *Beckmann*, B. **27**, 1957 (1894); An. **365**, 207 (1909). *Diels* und *Salomon* B. **52**, 43, (1919).

Form übergeht. Bei weiter unten zu erwähnender Oximierung tritt sogar schon bei Zimmertemperatur chinoider Charakter auf.

Hinsichtlich der Frage, ob die gegenseitigen Umlagerungen vollständig verlaufen, oder zu einem Gleichgewicht führen, kann ich bis jetzt nur sagen, daß die Umwandlung des chinoiden Esters in die Iso-Form mit alkoholischer Salzsäure vollständig verläuft, indem die entstehende reingelbe Lösung keine Spur von Oxydationsvermögen gegen Jodwasserstoff zeigt und die Iso-Form in fast quantitativer Ausbeute gewonnen wird.

Was die Rückumlagerung der Iso-Form in die chinoide Form betrifft, so verläuft sie, wie gezeigt wurde, nur mit Phenylisocyanat einigermaßen glatt, während beim Erhitzen in trockener Form oder in Eisessiglösung ein Teil der Substanz zerstört wird. Gefunden wurde dann nur die chinoide Form; etwaige Spuren der Iso-Form ließen sich z B. bei dem halbstündigen Versuch mit Eisessig nicht mehr nachweisen, da sie, soweit sie nicht umlagert werden, verharzen. Natürlich kann man in beiden Fällen durch absichtliche vorzeitige Unterbrechung auch Gemische beider Formen erhalten.

Bei der Iso-Form des Nitrophenylisatogens [1]) habe ich bis jetzt eine Rückumlagerung nicht beobachtet, was der geringen Reaktionsfähigket dieser Verbindung entspricht.

In der Mitteilung von *P. Ruggli* wurde versucht, die Umwandlung der chinoiden Isatogene in ihre Iso-Formen durch intermediäre Salzsäureanlagerung und Abspaltung zu erklären [2]). Diese Hypothese, wenn auch in etwas anderer Form, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit, nachdem es mir gelungen ist, Additionsprodukte ähnlicher Art zu isolieren.

Das 6-Nitro-2-phenylisatogen, das sich durch ziemliche Beständigkeit gegenüber äthylalkoholischer Salzsäure auszeichnet (die Umlagerung in Iso-Form erfolgt hier nur langsam) scheint in hohem Maße zur Bildung von Additionsverbindungen befähigt zu sein; so sind die meisten Lösungen des Nitrophenylisatogens im Vergleich zu seiner tiefen Körperfarbe auffallend hell und zeigen auch untereinander wesentliche Unterschiede; z. B. ist die

[1]) B. **52,** 5 (1919)
[2]) B. **52,** 3 (1919)

Lösung in heißem Essigester heller, als die gleichkonzentrierte in heißem Eisessig. Feste, krystallisierte Additionsverbindungen habe ich in drei Fällen bei folgender Versuchsanordnung isoliert:

Suspendiert man Nitrophenylisatogen in kaltem, viel Salzsäure enthaltendem Alkohol, und läßt es am besten im Sonnenlicht einige Zeit stehen, so beobachtet man schon nach wenigen Stunden ein Lösen der roten Blättchen und Ausfallen kleiner gelber Nadeln, welche beim Erwärmen gegen 100° (trocken oder in Lösung) wieder in das ursprüngliche rote Nitro-phenylisatogen übergehen. Die Analyse zeigt, daß der gelbe Körper ein Additionsprodukt von einem Molekül Alkohol ist.

Ein weiteres Additionsprodukt entsteht, wenn man Nitrophenylisatogen wenige Stunden mit Acetylchlorid kocht, wobei gleichfalls eine gelbe kristallisierte Substanz entsteht, die beim Erwärmen in das ursprüngliche Nitrophenylisatogen übergeht, und zwar diesmal unter deutlich wahrnehmbarer Abspaltung von Acetylchlorid. Aus der Analyse ergab sich mit Sicherheit, daß die hellgelbe Substanz ein Additionsprodukt von einem Molekül Nitrophenylisatogen plus einem Molekül Acetylchlorid ist.

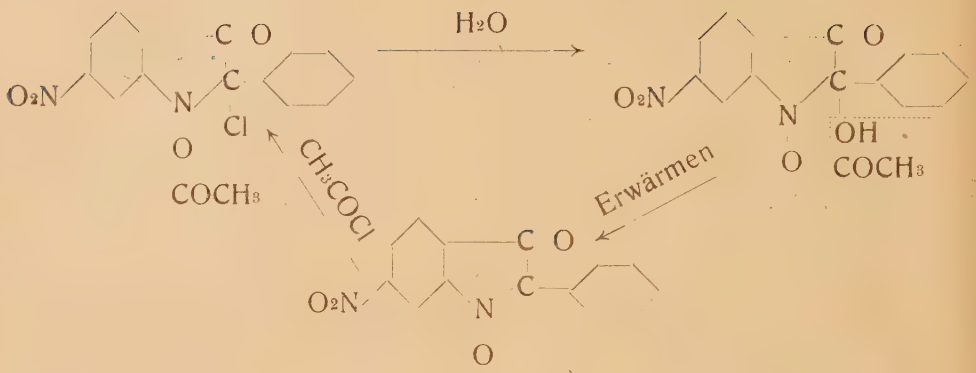
Gießt man jedoch die gelbe Acetylchloridlösung vorsichtig auf Eis, so erhält man einen Körper, der sich zwar ähnlich verhält wie das Acetylchloridprodukt; nur gibt er beim Erwärmen Essigsäure an Stelle von Acetylchlorid ab.

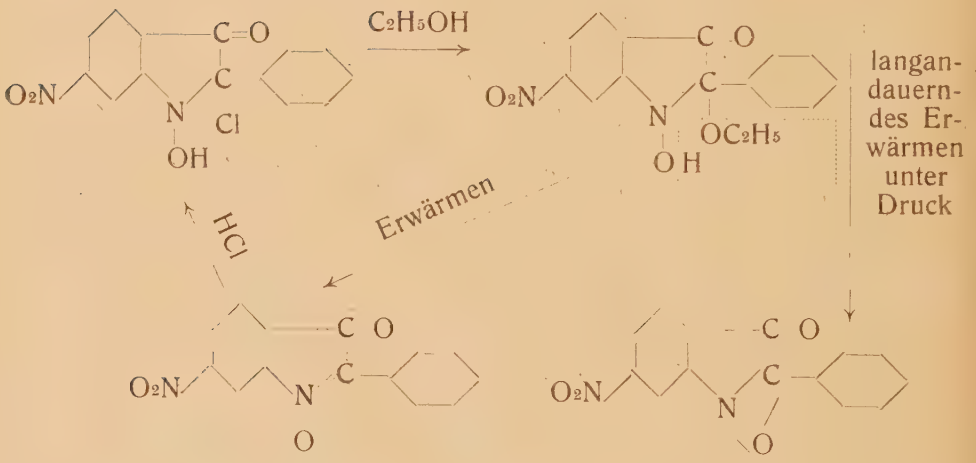
Das Chlor des Acetylchloridadditionsproduktes ist also hydrolytisch abgespalten worden unter Bildung eines Essigsäureadditionsproduktes, welches gleichfalls analysiert wurde.

In gleicher Weise könnte das vorher genannte Alkoholadditionsprodukt aus einem primären Chlorwasserstoffanlagerungsprodukt durch Ersatz von Chlor durch Aethoxyl entstanden sein; zumal die Reaktion mit Alkohol oder Essigsäure allein nicht eintritt.

Die genannten Additionsprodukte zeigen keinen chinoiden Charakter, d. h. keine oxydierenden Eigenschaften gegen angesäuerte Jodnatriumlösung mehr.

Bei Annahme der früher von *Ruggli* vorgeschlagenen Zwischenproduktformel lassen sich folgende Reaktionsschemata aufstellen, die aber nur eine der verschiedenen Möglichkeiten darstellen.





Ein eigentümliches Verhalten zeigte die Oximierung des Isatogensäuremethylesters. Während, wie früher erwähnt, das von der Iso-Form des Nitrophenylisatogens abgeleitete Oxim von den beiden Oximen der chinoiden Form verschieden ist, erwies sich das aus Iso-Isatogensäuremethylester und Hydroxylaminchlorhydrat erhaltene gelbe Oxim als identisch mit dem Oxim der chinoiden Form.

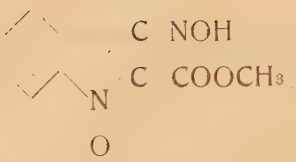
Da bei der Einwirkung des stark sauer reagierenden Hydroxylaminchlorydrats in heisser alkoholischer Lösung die Bedingungen für die Umlagerung der chinoiden Form in die Iso-Form gegeben waren, hielt ich es zunächst für möglich, daß sich das gemein-

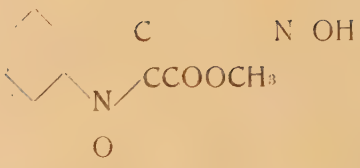
same Oxim von der Iso-Form ableite, doch bestätigte das Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Jodnatriumlösung deutlich die von *Pfeiffer* aufgestellte chinoide Formel [1]). Beim Stehen von Iso-Ester mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat fällt sogar bei Zimmertemperatur (in diesem Fall natürlich entsprechend langsamer) das chinoide Oxim aus, nachdem bereits vorher an der Lösung oxydierende Eigenschaften nachweisbar waren. Nach dem jetzigen Stande glaube ich einen gewissen Hinweis in der Tatsache erblicken zu dürfen, daß der chinoide Isatogensäuremethylester als einziges der bisher untersuchten chinoiden Isatogene nur ein Oxim bildet. Es wäre sehr wohl denkbar, daß diesem chinoiden Ester durch die Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrats die naheliegende Umwandlung in den Iso-Ester doch stattfindet. Dieser kann nur ein Oxim bilden, welches aber sehr labil ist und bei Zimmertemperatur schon in das stabile chinoide Oxim übergeht.

Da *Pfeiffer* das vorliegende Oxim des Isatogensäuremethylesters auf Grund seiner Eigenschaften als Kohlenstoffoxim anspricht, wäre nun auch ein Beweis erbracht, daß die Bildung der Iso-Form der Isatogene auf einer Veränderung der NO-Gruppe und nicht, wie etwa angenommen werden könnte, der CO-Gruppe beruht.

Zu erwähnen wäre noch die Eigenschaft des hellgelben Oxims des Isatogensäureesters, sich bei Sonnenbelichtung oberflächlich rasch intensiv zu bräunen. Der Versuch wurde unter häufiger Veränderung der Oberfläche einige Tage durchgeführt und ergab einen neuen braunen Körper von etwas höherem Schmelzpunkt, leichterer Löslichkeit, der mit dem Ausgangskörper eine Schmelzpunktsdepression von einigen Graden ergibt. Die oxydierende Eigenschaft hatte sich erhalten. Sollte hier ein chinoides Isomeres vorliegen, so könnte zur vorläufigen Erklärung die Tatsache herangezogen werden, daß bei den o-Chinonen zwei Isomere bekannt sind, denen *Willstätter* im einen Falle die gebräuchliche Chinonformel, im andern Fall die Superoxydformel zuerteilte [2]): z. B. bei den vorliegenden Meta-chinonen:

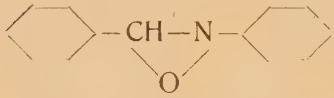
[1]) An. 411; (1916).
[2]) B. **41**, 2285 (1908).

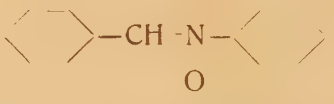




Die Isomerie der Isatogene unterscheidet sich vom Farbdimorphismus und Kryptoisomerie dadurch, daß die Lösungen der beiden Formen unter gewöhnlichen Bedingungen dauernd verschieden sind, daß sie ferner durch Impfen mit der andern Form nicht beeinflußt werden und daß jede Form ihren eigenen Schmelzpunkt hat. Es scheint mir daher einfach eine Desmotropie mit Isolierung beider Formen vorzuliegen; abgesehen vom Oxim der beiden Isatogensäuremethylester, das bis jetzt nur in einer Form (chinoid) bekannt ist.

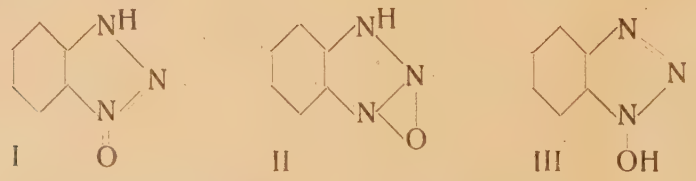
Im Zusammenhang hiermit sei noch auf die Frage nach der Formel des „N-phenylaethers des Benzaldoxims" hingewiesen, dessen Konstitution durch *H. Staudinger* als die eines Diphenylnitrons erwiesen wurde [1]).





Hier ist nur eine Form bekannt, eine Isomerie habe ich nicht gefunden, und es liegt wie schon *Staudinger* mitteilt, offenbar eine Tautomerie vor. Diesem Beispiel schließt sich das oben erwähnte, gemeinsame chinoide Oxim der beiden Formen des Isatogensäuremethylesters an.

In der Gruppe der Azimidole ist bis jetzt auch nur eine Form bekannt geworden, obgleich drei Strukturmöglichkeiten zur Diskussion stehen [2]).

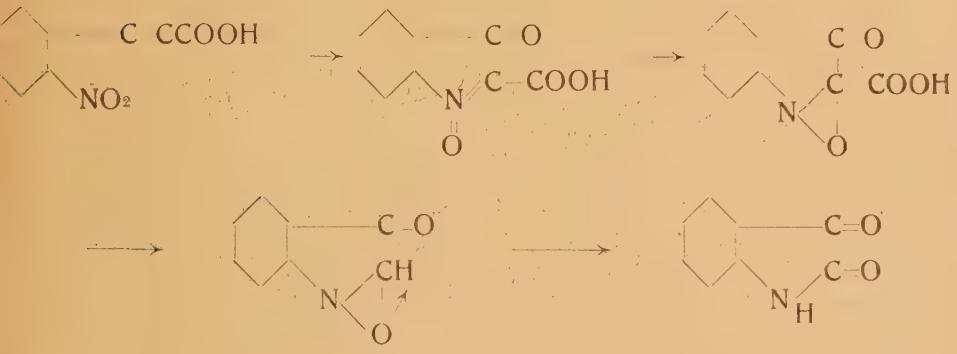


[1]) Helv. **2**, 255; 580 (1919). Ferner sei auch noch an die Tautomerie der Oxamidine erinnert: *Ley* B. **31**, 243 (1898), *Bamberger* An. **420**, 144 (1919).

[2]) *Nietzki* und *Braunschweig* B. **27**, 3381; *Zincke* und *Schwarz* An. **311**, 331.

Formel III ist infolge der sauren Eigenschaften des Körpers als am wahrscheinlichsten angenommen worden. Versuche mit alkoholischer Salzsäure von einem Körper von Formel I zu einem isomeren von Formel II zu kommen, verliefen resultatlos.

Es wäre endlich noch naheliegend, bei dem von *Baeyer* beobachteten Uebergang der o-Nitrophenylpropiolsäure über die hypothetische Isatogensäure in Isatin mit Hilfe von Kalilauge [1]) eine intermediäre Dreiringformel zur Erklärung der Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff an den Kohlenstoff anzunehmen im Sinne folgender Formeln:



Doch kann man meine Versuche, weil in saurer Lösung verlaufend, kaum heranziehen. Sauerstoffwanderungen in alkalischer Lösung sind ja übrigens oft beobachtet worden. An anderer Stelle wird davon noch die Rede sein.

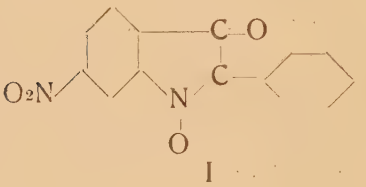
B. Ueber die Einwirkung von Phenyl-Hydrazin auf Isatogene.

Anschließend an die Versuche über Reduktion der isomeren Isatogene habe ich auch Phenylhydrazin auf Isatogene einwirken lassen, da sich dieses Reagens in den Arbeiten von *O. Diels* und

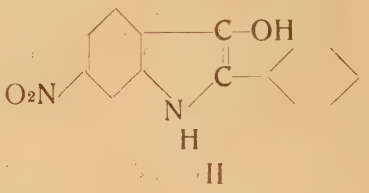
[1]) B. **13,** 2259, (1880).

C. Salomon[1]) bei der Eliminierung des Sauerstoffs an dem NOC-Dreiring der cyclischen Anhydride von Dioxy-dihydro-glyoxalinen als besonders günstig erwiesen hatte.

Läßt man Phenylhydrazin auf chinoides 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (Formel I) einwirken, so wird nicht nur der am Stickstoff stehende Sauerstoff eliminiert, sondern es werden außerdem zwei Atome Wasserstoff an den Enden des konjugierten Systems addiert, und man erhält 6-Nitro-phenylindoxyl (Formel II).



I



II

Da die Indoxyle als Hydrochinone der Isatogene aufgefaßt werden können[2]), verläuft die Reaktion hier analog der Einwirkung von Phenylhydrazin auf gewöhnliches Benzochinon, wobei bekanntlich Reduktion zu Hydrochinon stattfindet.

Das Nitro-phenylindoxyl ist ein sehr beständiger, leuchtend orangeroter Körper, dessen Farbe sich aus Anwesenheit von Chromophor (NO_2) und Auxochrom (OH) erklärt[3]). Es wurde durch Darstellung zweier Acetylderivate von gelber Farbe näher charakterisiert. Als Phenol ist es alkalilöslich und reagiert mit Phenylisocyanat.

Das Nitrophenylindoxyl ist meines Wissens der erste Repräsentant der nitrierten Indoxyle und erscheint mir insofern bemerkenswert, als derartige Körper nach üblichen Bildungsweisen für Indoxyle nicht ohne weiteres darstellbar sind[4]), da die Nitro-

[1]) B. 52, 45 (1919).

[2]) Vergl. z. B. *P. Pfeiffer:* Chinhydronbildung, An. **411** 86, (1916); siehe auch nächste Seite dieser Arbeit.

[3]) Vergl. *Schollsche Regel,* B. **36**. 3426, (1903): wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in eine auxochrome Gruppe verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.

[4]) Vergl. z. B. *B. Schwarz* M. **26**, 1261 (1905).

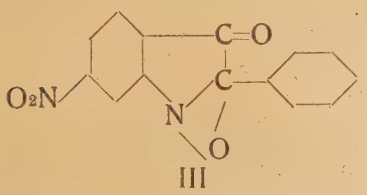
gruppe in der Regel sowohl gegen Alkalischmelze wie auch gegen starke Reduktionsmittel empfindlich ist.

Die Hydrochinon-, resp. Phenolnatur zeigt sich am schönsten darin, daß es mit dem chinoiden Nitrophenylisatogen ein typisches Chinhydron bildet. Gibt man die roten Eisessiglösungen zusammen, so krystallisiert beim Erkalten das Chinhydron in tiefbraunschwarzen Nadeln aus. Es ist das beständigste der bisher in dieser Reihe gefundenen Chinhydrone und läßt sich sowohl auswaschen wie umkrystallisieren. Man kann es Monate lang unverändert aufbewahren. In Lösung ist es, wie die andern Repräsentanten vollständig in seine Komponenten dissoziert.

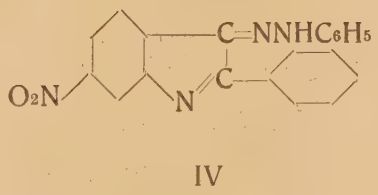
Mit der Iso-Form des Nitrophenylisatogens[1]) gibt das Nitrophenylindoxyl wie zu erwarten war, kein Chinhydron. (Formel III).

Läßt man Phenylhydrazin auf die Iso-Form des Nitrophenylisatogens einwirken, so tritt gleichfalls eine Reaktion ein und man erhält prachtvolle rote Nadeln, deren Analyse und Eigenschaften auf ein Phenylhydrazon eines 6-Nitro-2-phenil-3-keto-indolenins hinweisen (Formel IV).

Die Substanz hat keine oxydierenden Eigenschaften gegen angesäuerte Jodnatrium-Acetonlösung. Die Konstitution soll nach Beschaffung von mehr Material durch Spaltung und weitere Reduktion geprüft werden.



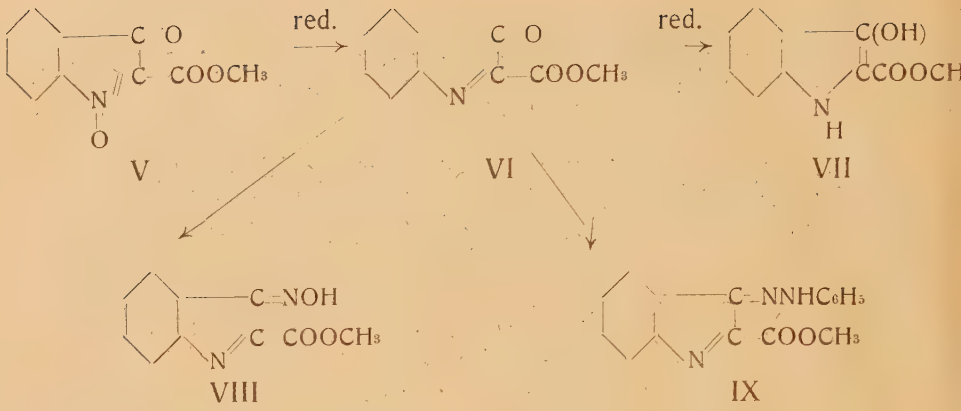
III



IV

Bringt man Phenylhydrazin in Reaktion mit dem orangefarbenen chinoiden Isatogensäuremethylester (Formel V), so ist der Verlauf ähnlich wie beim chinoiden Nitrophenylisatogen, doch läßt sich hier noch eine Zwischenstufe isolieren. Geht nämlich die Einwirkung in kaltem verdünnten Phenylhydrazin vor sich, so wird nur der am Stickstoff befindliche Sauerstoff eliminiert und man erhält das hellgelbe 2-Carbomethoxy-3-ketoindolenin (Formel VI)

[1]) *P. Ruggli*, B. **52**, 5 (1919).



Die hierin noch vorhandene Keto-Gruppe wurde durch Bildung eines Oxims (Formel VIII) nachgewiesen.

Führt man die Einwirkung des Phenylhydrazins in der Wärme weiter, so lagern sich zwei Atome Wasserstoff an die konjugierten Doppelbindungen des 2-Carbomethoxy-3-ketoindolenins an, und es entsteht der bekannte Indoxylsäuremethylester (Formel VII), welcher auch in direkter Reaktion aus Isatogensäuremethylester erhältlich ist.

In zwei Fällen erhielt ich bei besonders lebhafter Reaktion von Phenylhydrazin auf Isatogensäuremethylester eine orange Substanz der Formel $C_{16}H_{13}O_2N_3$, in welcher wahrscheinlich das Phenylhydrazon des 2-Carbomethoxy-3-ketoindolenins vorliegt. (Form. IX.)

Bei Versuchen Phenylhydrazin mit Iso-Isatogensäuremethylester umzusetzen, habe ich unter den üblichen Bedingungen keine Einwirkung beobachtet. Um indes keinen Zweifel an der Keto-Gruppe des Iso-Esters aufkommen zu lassen, habe ich den Körper oximiert, worüber im vorangehenden Kapitel berichtet wurde.

C. Die Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf Isatogene.

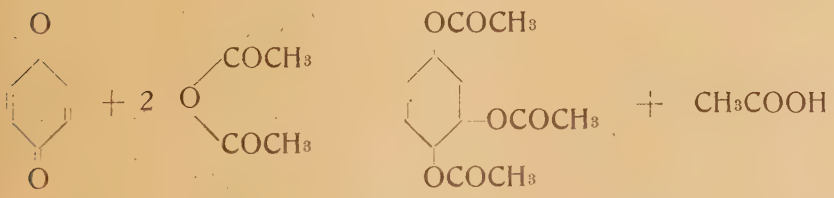
Die Meta-chinoide Struktur der Isatogene ist, wie schon anfangs erwähnt, durch die Fünfwertigkeit des Stickstoffs ermöglicht. Offenbar sind auch im Fünfring-chinon die beiden Ringdoppel-

bindungen der Benzochinone erforderlich, da das Isatin in welchem der Fünfring nur noch über eine Doppelbindung, nämlich die, welche es mit dem Benzolkern gemeinsam hat, verfügt, keinen merklich ortho-chinoiden Charakter besitzt[1]). Saure Jodnatrium-Aceton-Lösung oxydiert es nicht. Seine Farbe ist zwar tiefer als die eines 1,2-Diketons, doch kann dies auf dem bathochromen Einfluß des Ringschlusses beruhen.

Ein weiterer grundsätzlicher Unterschied zwischen Isatogen und Isatin trat zu Tage in der Untersuchung, die das letzte Kapitel zum Gegenstand hatte, die Einwirkung von Phenylhydrazin. Während die Isatogene, wie gezeigt wurde, durch Phenylhydrazin entsprechend ihrer Chinonnatur in Indoxyle, d. h. Hydrochinone übergeführt werden, gibt das Isatin als typisches Keton unter den nämlichen Bedingungen das β-isatin-phenylhydrazon[2]).

In der Literatur konnte ich zwar keine spezielle Angabe finden, daß mit Isatin die *Thielesche* Essigsäureanhydridreaktion auf Chinone durchgeführt worden sei. Doch scheint mit größter Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß alle Studien, die mit diesem Agens und Isatin ausgeführt wurden, zu N-Acetyl-pseudoisatin geführt haben[3]).

Die *Thielesche* Reaktion mit Benzochinonen und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure führt bekanntlich zu Oxy-hydrochinon-triacetaten[4]).



[1]) *W. Traube* B. **44**, 3146 (1911, zeigte die oxydierende Wirkung von Isatin gegenüber alpha-Aminosäuren; sie ist jedoch mehr der des hydroaromatischen Alloxans zu vergleichen.

G. Heller B. **54**, 1107 (1921) fand Zeichen oxydierender Eigenschaften bei Isatinderivaten. Isatin-N-carbonsäureäthylester nimmt beim Kochen mit Alkohol vier Wasserstoffatome auf. Das isomere Carbaetoxy-phtalimid gibt die Reaktion nicht.

[2]) *E. Fischer,* B. **17**. 577 (1884).

[3]) Vergl. z. B. *Suida* B. **11**, 585 (1878).

[4]) B. **31**, 1247 (1898) und An. **311**, 341)1900).

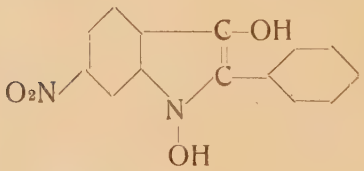
Isatogensäuremethylester und Nitrophenylisatogen, die unter anologen Bedingungen behandelt wurden, ergaben (abgesehen von einem geringfügigen Nebenprodukt beim Nitrophenylisatogen, glatt Triacetate, deren Summenformeln nach dem Schema:

Isatogen + 2 Essigsäureanhydrid — Essigsäure

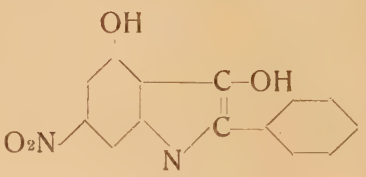
abzuleiten sind.

Die Formulierung eines Oxyhydrochinons der Isatogenreihe bereitet jedoch Schwierigkeiten. Ein Hydrochinon zwar läßt sich ohne weiteres annehmen (Formel I); (Anhydride derselben, Ketoindolenine, habe ich im vorigen Abschnitt beschrieben.)

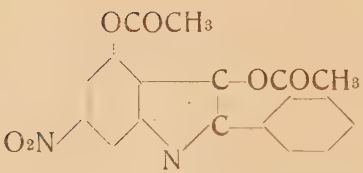
Da aber der Fünfring keine substituierbaren Wasserstoffatome mehr enthält, ist für eine dritte Oxy-Gruppe kein Platz zu finden, sondern sie muß in den Benzolkern eintreten. Da im diskutierten Fall die Nitro-Gruppe nach Meta dirigiert, ist nur noch eine Möglichkeit eines normalen Trioxy-hydrochinon des Nitrophenylisatogens offen; (Formel II) als dessen Triacetat ich mein acetyliertes Chinon anspreche (Formel III), und zwar aus folgenden Gründen:



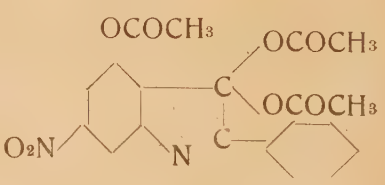
I



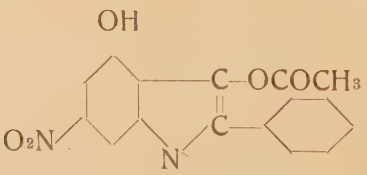
II OH



III OCOCH₃



IV



V OCOCH₃

Während bei den Oxyhydrochinon-triacetaten der Benzochinone mit Säuren immer alle drei Acetatreste gleichzeitig eliminiert werden[1]), wurde in meinem Fall nur eine Acetatgruppe verseift und man erhält fast quantitativ ein Diacetat (Formel IV).

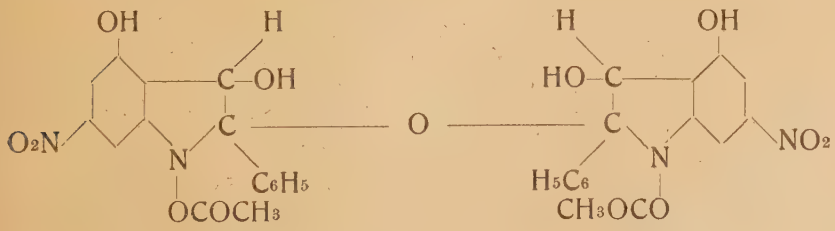
Die reaktionsfähige Acetatgruppe befindet sich sehr wahrscheinlich nach dem vorher Gesagten im Benzolkern. Ein besonderer Grund für diese Annahme scheint mir in der Angabe von *Schwarz*[2]) zu liegen, der bereits im Falle des Nitrodiacetylindoxyls die schwere Verseifbarkeit der Indoxylacetate beobachtete.

Eine Formel IV ist unwahrscheinlich, da zwei Acetatgruppen an einem Kohlenstoffatom in jedem Fall leicht verseifbar sein müßten.

Ueber die Stellung der Acetatgruppe im Benzolkern beim Isatogensäuremethylester-triacetat läßt sich vorläufig noch nichts Bestimmtes sagen.

Es wurden beim Nitrophenylisatogen-triacetat weiterhin Verseifungsversuche mit Eisessig-Bromwasserstoff ausgeführt. Es resultiert ebenfalls ein phenolartiger Körper, der Halogen enthält; er ist indessen noch nicht weiter untersucht worden.

Das durch Verseifung von Nitrophenylisatogen-triacetat erhaltene Diacetat verändert sich bereits bei seiner tief violettroten Alkalilösung[3]), da durch Säuren ein neuer gelber Körper ausgefällt wird. Die Analyse stimmt auf Verseifung einer zweiten Acetylgruppe und Aufnahme von einem halben Molekül Wasser, was sich beispielsweise durch folgende bimolekulare Formel widergeben läßt.



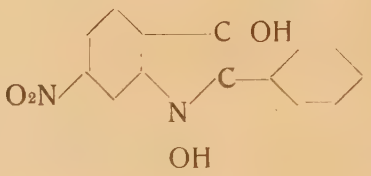
[1]) *Thiele*, An. **311**, 341 (1900).

[2]) *J. Schwarz*, M. **26**, 1261 (1905).

[3]) Diese Alkalilösungsfarbe bestätigt die Existenz eines Nitrophenols, da das Triacetat aus Isatogensäuremethylester farblose Alkalilösungen zeigt.

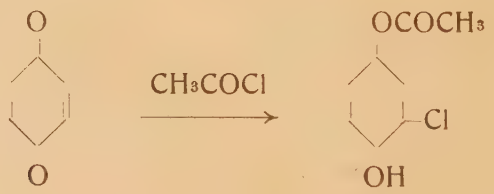
Das bei der Acetylierung von Nitrophenylisatogen erwähnte orangerote Nebenprodukt hat die Zusammensetzung des Ausgangskörpers plus zwei Wasserstoffatome.

Da es sich im Gegensatz zum Nitrophenylisatogen in verdünntem wäßrigem Alkali löst und sich daraus wieder zurückgewinnen läßt, wäre es nicht ausgeschlossen, daß das echte Hydrochinon des Isatogens vorliegt.



Zweifellos birgt die Acetylierung der Isatogene zahlreiche Möglichkeiten in sich Körper darzustellen, deren Synthese auf anderem Wege sehr fraglich erscheint.

Acetylchlorid führt mit Benzochinon zu Chlorhydrochinonacetat[1]).



Diese Reaktion übertragen auf die Isatogene, müßte analog den obigen Ausführungen das Chlor in den Benzolkern eintreten. Wie aber im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, vermag kochendes Acetylchlorid nicht so tiefgreifende Veränderungen zu bewirken; es bilden sich ausgesprochene Additionsprodukte, Körper wie sie bis jetzt speziell bei den o-Chinonen bekannt geworden sind[2]).

[1]) *H. Schultz,* B. **15**, 652 (1882).

[2]) C. Loring *Jackson* und Mitarbeiter B. **36**, 454 (1903); B. **38**, 4103 (1905); Am. chem. J. **31**, 89 (1904); do. **34**, 428 (1905).

Anhangsweise sei noch angeführt, daß ich auch versuchte, Nitrophenylisatogen und Isatogensäuremethylester mit Malonsäureäthylester in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin zu kondensieren. Nach den Ergebnissen der Analyse der entstehenden neuen schön krystallisierten Produkte trat der Malonester nicht in die Formel ein, und dennoch scheint er bei der Reaktion eine wichtige Rolle zu spielen. Wenn er fehlte oder nicht völlig rein war oder durch Acetessigester ersetzt wurde, trat eine Reaktion in nämlichem Sinne nicht ein. Da trotz übereinstimmender Analysen und leicht erkennbarer Analogie im Verhalten der beiden untersuchten Isatogene bisher keine Konstitutionsformel aufgestellt werden konnte, sei betreffs dieser Reaktion auf die Angaben des experimentellen Teiles verwiesen.

D. Die Einwirkung von organischen Basen auf o-Nitrophenylacetylen, o-Nitrophenylpropiolsäure und ihre Derivate.

In einer Reihe orientierender Versuche prüfte ich eventuelle Möglichkeiten, mittels neuer Verfahren weitere Isatogene darzustellen.

Zu den bisher bekannten Methoden mit Schwefelsäure und mit Pyridin ist wie auf Seite 6 dieser Arbeit beschrieben wurde, die Diisatogensynthese durch Sonnenlicht allein hinzugetreten.

Im Folgenden ließ ich nun mehr oder weniger systematisch verschiedene organische Basen einwirken auf:

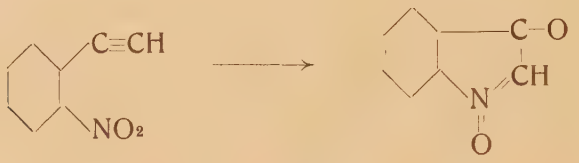
o-Nitrophenylacetylen,
o-Nitrophenylpropiolsäure,
o-Nitrophenylpropiolsaures Baryum,
o-Nitrophenylpropiolsaures Kupfer,
o-Nitrophenylpropiolsäureester,
o-o-Dinitrodiphenyldiacetylen.

Zur Vervollständigung des Bildes wandte ich gelegentlich auch konz. Schwefelsäure an; auch Belichtungsversuche wurden ange-

stellt. Im Uebrigen sind die Reaktionen des o-ó-Dinitrodiphenyldiacetylens schon im ersten Teil dieser Arbeit erwähnt worden.

Alle diese Versuche habe ich in einer Tabelle zusammengestellt, die auf die Einzelbeschreibungen folgen wird.

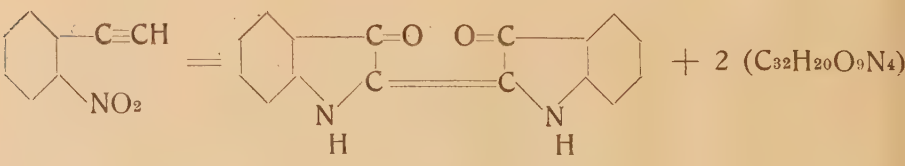
o-Nitrophenylacetylen sollte durch geeignete Kondensationsmittel in Isatogen, dem Grundkörper der Reihe, überführt werden können, sofern dieses beständig ist.



I II

Baeyer wie *Pfeiffer* hatten keine Versuche in dieser Richtung veröffentlicht.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Nitrophenylacetylen führte zu bräunlichen amorphen Massen. Der Versuch mit Pyridin zeitigte hingegen ein theoretisch beachtenswertes Ergebnis. Ein violettblauer Körper, der auskrystallisierte, erwies sich nicht als das erhoffte Isatogen, sondern als Indigo. In noch größerer Menge entsteht jedoch ein amorpher roter Körper, der nach Analyse ein Oxydationsprodukt darstellt, das neben dem Indigo, der nur durch Reduktion aus dem o-Nitrophenylacetylen resp. dem hypothetischen Isatogen hervorgegangen sein kann. Summenformeln und Ausbeute würden für folgenden Reaktionsverlauf sprechen:



Diese Reaktion führt zu folgenden Ueberlegungen: trägt das zwischen den beiden chinonbildenden Gruppen befindliche Kohlenstoffatom einen stabilen Substituenten, so sind nach den bis-

herigen Erfahrungen die Isatogene beständig. Bei dem einfachsten Isatogen (Formel II) bei welchem das betreffende Kohlenstoffatom nur Wasserstoff trägt, findet unter der Wirkung des Pyridins, wie vorstehende Gleichung andeutet, Disproportionierung statt. Ein Teil geht unter Reduktion in Indigo über, während der andere, größere Teil zu einem amorphen Produkt oxydiert wird.

Im Folgenden werde ich noch einige Male Gelegenheit haben, auf ähnliche Verhältnisse bei Kondensationen mit andern Basen hinweisen zu können. Nach allen Beobachtungen bilden sich keine Isatogene, wenn das C-Atom zwischen C—O und N—O Gruppe im Chinonfünfring, wie schon oben bemerkt mit Wasserstoff substituiert ist, oder wenn es einen leicht abspaltbaren Substituenten (Carboxylgruppe) trägt. Während sich nun im Falle o-Nitrophenylacetylen plus Pyridin Indigo bildet, werden sich in folgenden Fällen das hypothetische Isatogen resp. Isatogensäure unter Bildung von Isatinderivaten stabilisieren.

Ausgehend von diesen Betrachtungen kann man die metachinoide Gruppierung als Zwangszustand auffassen der nach dem energieärmern Diketon-Zustand tendiert.

o-Nitrophenylacetylen und Anilin geben neben einem gelbbraunen, amorphen Körper bereits ein Isatinderivat, das Isatindianil in etwa 10-prozentiger Ausbeute. Bei einer späteren Reaktion werde ich noch auf eine bessere Darstellung dieses Körpers zu sprechen kommen.

Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat wirken unter gewöhnlichen Bedingungen auf Nitrophenylacetylen nicht ein. Mit konz. Phenylhydrazin wurde erst nach längerem Kochen ein indolartig riechendes Harz erhalten.

o-Nitrophenylpropiolsäure und ihre Salze können als Derivate des o-Nitrophenylacetylens aufgefaßt werden, und sie geben im Gegensatz zu den stabilern Estern sehr leicht Kohlensäure ab und gehen über in Nitrophenylacetylen.

Trotz der leichten Abspaltung der Carboxylgruppe zeigen die Kondensationsvorgänge der o-ständigen Nitrogruppe mit dem Acetylenkohlenwasserstoffatomen der Nitrophenylpropiolsäure und ihrer Salze einen andern Verlauf als beim Nitrophenylacetylen.

So gibt Pyridin mit freier o-Nitrophenylpropiolsäure keine farbige Substanz. Hier scheint überhaupt keine Kon-

densation mit der Nitrogruppe einzutreten. Ein weißer Körper krystallisiert aus, der jedoch der Reindarstellung Schwierigkeiten bereitete. Daneben entstehen o-Nitrophenylacetylen und amorphe Massen.

Das höher siedende Chinolin gibt einen amorphen rotbraunen Körper, auf den am besten die Summenformel $C_{32}H_{24}N_5O_5$ stimmt.

Auch Anilin führt neben unverändertem Ausgangsmaterial nur zu braunen undefinierten Flocken.

Konz. Phenylhydrazin wirkt jedoch in diesem Fall sehr kräftig ein, jedoch in ganz anderem Sinne.

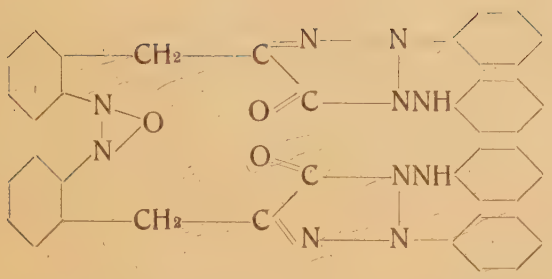
Vorerst entstehen zwar sowohl mit Phenylhydrazin wie mit as. Methylphenylhydrazin gut krystallisierende Salze der o-Nitrophenylpropiolsäure.

Bei weiterer kalter Einwirkung von konz. Phenylhydrazin unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln erhält man zwei tieffarbige Substanzen, eine dunkelgrüne $C_{42}H_{34}O_3N_{10}$ (?) vom Smp. 230° und eine braune $C_{20}H_{17}N_5$ vom Smp. 205°, die jedoch keine oxydierenden Eigenschaften besitzen, also keine chinoiden Isatogene sind.

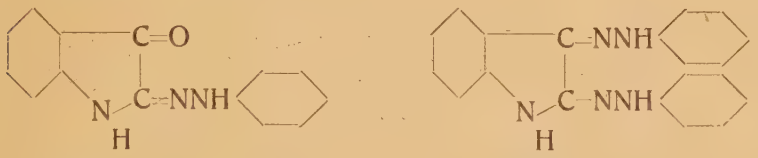
Erwärmt man auf dem Wasserbad rasch ein entsprechendes Gemenge von Nitrophenylpropiolsäure, Phenylhydrazin und Wasser, so entsteht ein weiterer Körper von roter Farbe $C_{14}H_{12}N_3O$ Smp. 219—222°, der ebenfalls Jodwasserstofflösung nicht oxydiert.

Trotz vielen Bemühungen ist es mir nicht gelungen, für den grünen Körper $C_{42}H_{34}O_3N_{10}$ eine befriedigende Konstitution zu finden. Reaktionen, die eine Aufklärung hätten herbeiführen können, wie Oxydation und Reduktion, ergaben amorphe Substanzen. Einzig die Umwandlung mit wasserhaltiger methylalkoholischer Salzsäure in ein Hydrazon des o-Nitrobrenztraubensäuremethylesters, den ich bei anderer Gelegenheit aus o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester und Phenylhydrazin erhalten hatte (siehe weiter hinten) ergab ein brauchbares Resultat.

Unter allem Vorbehalt ziehe ich vorläufig für den grünen Körper folgende Formel in Betracht:



Der *rote*, Smp. 219-222°, wie der *braune* Körper, Smp. 205°, ließen sich aus den Analysen als Monohydrazon und Dihydrazon (Osazon) des Isatins erkennen.



Meine Monohydrazon zeigt in den Eigenschaften große Aehnlichkeit mit dem von *Baeyer* und später von *Heller* beschriebenen Isatin-alpha-Hydrazon[1]); von dem gelben β-Hydrazon[2]) ist es in Farbe, Schmelzpunkt und Alkalilöslichkeit[3]) weitgehend verschieden. Aber auch vom α-Phenylhydrazon unterscheidet es sich trotz weitgehender Analogie durch einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt und durch größere Beständigkeit, die sich z. B. durch Ausbleiben der Indigoreaktion zeigt[1]).

Mein Dihydrazon unterscheidet sich vom Osazon, das *Heller* beschrieb[4]) (Smp. 183°) durch den höheren Schmelzpunkt von 205°.

Es sind hier mehrere Isomeriemöglichkeiten vorhanden, z. B. Stereoisomerie der Hydrazongruppe[5]), Hydrazo- und Azoisomerie[6]), Substitutionsisomerie an Kohlenstoff und Stickstoff.

---

[1]) *Baeyer* bezeichnet den Körper als Benzolazoindoxyl, B. **16**. 2190 (1883); *G. Heller* B. **40**, 1298 (1907).

[2]) *E. Fischer* B. **17**, 577 (1884).

[3]) *Schunk* und *Marchlewski* B. **28**, (1895) pag. 543.

[4]) *G. Heller*, B. **42**, 479 (1909).

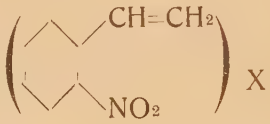
[5]) Vergl. *H. Staudinger* Helv. **IV.** 236, (1921), *Staudinger* zeigt größere Unterschiede zwischen syn- und anti-Formen bei Hydrazonen.

[6]) *K. von Auwers* An. **381**, 303 (1911).

Da bei den Isatinderivaten diese Frage nach der neuesten Literatur[1]) einige Schwierigkeiten bietet, muß die Entscheidung im vorliegenden Fall einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die Behandlung mit *alkoholischem* Phenylhydrazin ergab, abgesehen von dem in geringer Menge auftretenden grünen Körper, Verbindungen, in die sicherlich kein Phenylhydrazin eingetreten ist. Es sind vielmehr Abbau- und Reduktionsprodukte der o-Nitrophenylpropiolsäure.

Das Hauptprodukt, ein brauner Körper ergab die Summenformel $C_8H_7O_2N$ (Smp. 156°), den ich als polymerisiertes o-Nitrophenylstyrol ansprechen möchte[2]).



Zwei weitere Körper, die bei dieser Reaktion noch zu isolieren waren, enthielten weniger Stickstoff, als das vorhin erwähnte o-Nitrostyrol.

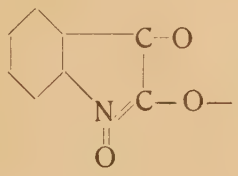
o-Nitrophenylpropiolsäure und *Hydrazinhydrat* in alkoholischer Lösung führt jedoch in schlechter Ausbeute zu teilweise intensiv gefärbten krystallisierten Körpern, die nicht weiter untersucht wurden[3]). Konz. Hydrazinhydrat gibt fäcalartig riechende Krystalle von weißer Farbe, wahrscheinlich ein Indolderivat.

In diesem Zusammenhang wäre noch zu berichten von der Einwirkung von *konz. Schwefelsäure* auf o-Nitrophenylpropiolsäure.

Baeyer versuchte unter anderem auch auf diesem Wege zur Isatogensäure zu gelangen[4]). Er teilt mit, daß sich diese dabei offenbar in mannigfacher Weise zersetzte. Unter den Zersetzungsprodukten fand er reichliche Mengen Isatin. Ich beobachtete ebenfalls, daß die zunächst entstehende rote Lösung in Wasser gegossen Isatin ergibt. Läßt man jedoch die schwefelsaure Lösung längere Zeit stehen oder erwärmt man, so tritt ein Dunklerwerden

[1]) *Hantzsch,* B. **54**, 1221.
[2]) o-Nitrostyrol nicht polymerisiert schmilzt bei 13°, B. **26** R. 677 (1893).
[3]) Vergl. *v. Rothenburg,* B. **27**, 784 (1894).
[4]) B. **14**, 1742 (1881).

ein, und über ein schmutziges Braun erhält man eine leuchtend indigofarbige Flüssigkeit, aus der sich ein anscheinend einheitlicher, schön grüner, jedoch amorpher Körper isolieren läßt. Er stimmt auf die Summenformel $(C_8H_4NO_3)x$ und könnte ein Polymerisationsprodukt von folgendem Grundtypus sein:



Diese Substanz ist nicht verküpbar.

Baeyer hatte fernerhin diese Reaktion in Gegenwart eines Reduktionsmittels, Ferrosulfat, studiert[1]) und fand einen amorphen Körper von der Zusammensetzung $C_{32}H_{20}N_4O_9$, den er *Indoin* nannte. Indoin ist wie Indigo ein Küpenfarbstoff.

Das Baryumsalz der o-Nitrophenylpropiolsäure zeichnet sich durch größere Reaktionsfähigkeit aus, sowohl verglichen mit der freien Säure wie mit dem o-Nitrophenylacetylen.

Schon Sonnenlicht erzeugt in wenigen Minuten eine Rosafärbung auf der Oberfläche, die im Dunkel in kurzer Zeit wieder verschwindet[2]).

In der Hoffnung, das Baryumsalz der hypothetischen freien Isatogensäure zu erhalten, ließ ich *Pyridin* einwirken. Die Reaktion gestaltete sich sowohl im Sonnenlicht wie beim Erwärmen sehr kompliziert. Das Baryumsalz löst sich im Pyridin auf, Baryumcarbonat bildet sich und aus der tiefroten Pyridinlösung lassen sich zwei organische Baryumsalze mit Aether ausfällen, während im Aehter selbst ein schwer krystallisierender dunkelroter Körper in Lösung geht.

---

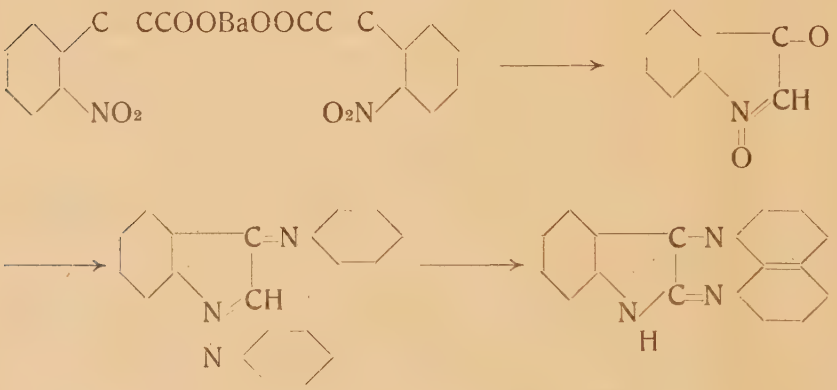
[1]) B. **14**, 1743, (1881).

[2]) Vergl. *W. Marckwald:* Ueber Phototropie, Z. physik. Ch. **30**, 140, (1899). Aus ganz analogen Beobachtungen beim Chinochinolin und β-Tetrachlorketonaphtalin glaubt der Verfasser, daß die auftretende Farbe ein rein physikalisches Phänomen sei. Ich möchte immerhin auf die Lichtempfindlichkeit der beiden strukturverwandten Verbindungen o-Nitrophenylpropiolsaures Baryum und o-o-Dinitro-diphenyldiacetylen hinweisen. Das Baryumsalz zeigt ausgesprochene phototropische Reaktion, das Dinitro-diphenyldiacetylen ausgesprochene photochemische Reaktion, siehe S. 6 dieser Arbeit.

Das eine der Baryumsalze scheint eigenfarbig violettrot zu sein, ließ sich jedoch nicht völlig trennen von dem andern, das farblos ist und mit Pyridin eine kornblumenblaue Lösung gibt.

Mangel an Material zwang mich von der weitern Aufklärung dieser komplizierteren Verhältnisse abzustehen und mich andern Fragen zuzuwenden.

Ziemlich einfach gestaltet sich die Einwirkung von *Anilin* auf o-Nitrophenylpropiolsaures Baryum. Die Carboxylgruppe wird bei Wasserbadtemperatur teilweise als Baryumcarbonat, teilweise als freie Kohlensäure abgespalten. Das sich bildende hypothetische Isatogen reagiert mit dem Anilin und kondensiert sich, wie ich annehme zum Isatogendianil, das sich sogleich stabilisiert als *Isatindianil*.

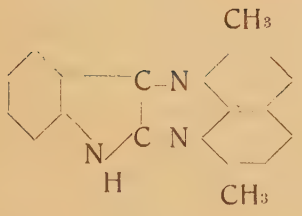


Einen Uebergang des Isatogens in freies Isatin kann man nicht annehmen, weil letzteres unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht in Isatindianil übergeht; dieses ist nach den Angaben der Literatur nur auf Umwegen erhalten worden[1]).

Es liegt also hier eine Modifikation der *Baeyer*schen Isatinsynthese aus o-Nitrophenylpropiolsäure und Alkali vor[2]), die zu substituierten Isatinen führt. Diese Reaktion läßt sich auch mit andern primären flüssigen aromatischen Basen ausführen.

o-Toluidin gibt ein *Isatin-di-o-tolil*.

[1]) *G. Heller*, B. **40**, 1297, (1907).
[2]) B. **13**, 2259 (1880).



Mit Phenylhydrazin ergibt das Baryumsalz der Nitrophenylpropiolsäure als einziges nennenswertes Produkt das an anderer Stelle schon erwähnte *Isatinosazon*.

Das *Cuprisalz* der o-Nitrophenylpropiolsäure ist sehr unbeständig. Schon beim trockenen Aufbewahren gibt es Kohlensäure ab und geht in das intensiv rote o-Nitrophenylacetylen-*Kupfer* über.

Ebenso erhält man beim Erwärmen dieses Cuprisalzes mit organischen Basen die Acetylenkupferverbindung, die dabei keine weiteren Veränderungen eingeht.

Wie schon erwähnt wurde, ist das Verhalten der bekannten Ester oder o-Nitrophenylpropiolsäure gegenüber organischen Basen anders als dasjenige der freien Säure, ihrer Salze und des o-Nitrophenylacetylens. Doch das *Pyridin* nimmt hier immer noch eine Sonderstellung ein mit der Fähigkeit Isatogene zu bilden, der nur die der konz. Schwefelsäure analog ist. Mit anderen auch ähnlich gebauten Basen, wie Chinolin konnten bis jetzt keine Isatogene erhalten werden.

Wenn auch *Phenylhydrazin* mit o-Nitrophenylpropiolsäure-*ester* keine Isatogenkondensation bewirken konnte, so bedarf diese Reaktion dennoch einer eingehenden Besprechung. Bei möglichst gelinder Einwirkung erhält man in brauchbarer Ausbeute einen orange-gelben Körper. Er löst sich in wäßrigem Alkali mit tief rotbrauner Farbe und wird beim Ansäuern wieder unverändert zurückgewonnen.

Diese Substanz soll nach ihrem Schmelzpunkt als 237°-Körper bezeichnet werden.

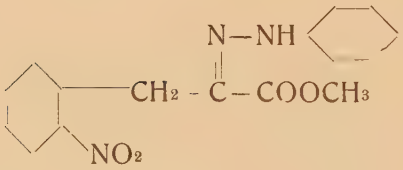
Da diese Verbindung der Analyse anfänglich Schwierigkeiten bereitete (sie ist sehr schwer verbrennlich) wurden Analoge mit

p-Brom- und o-Nitrophenylhydrazin dargestellt. Dabei ergab sich mit Sicherheit, daß ein Molekül Phenylhydrazin an ein Molekül o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester sich addierte.

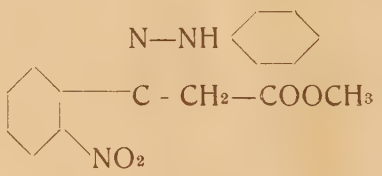
Zur Bestimmung der Basizität dieses Körpers stellte ich ein Piperidinsalz von tiefbrauner Farbe dar, aus dessen Analyse hervorging, daß die Säure einbasisch sei.

Aufspaltungsversuche mit Salzsäure führten vorerst nicht zum Ziel. Bei einem Versuch, die Substanz mit Zinnchlorür mit Eisessig-Salzsäure in der Kälte zu reduzieren, wurde das Phenylhydrazin eliminiert und als Hauptprodukt erstaunlicherweise o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester in reiner Form zurückgewonnen.

Was nun die Konstitution dieses Additionsproduktes betrifft, erscheint mir folgende Formel I, welche Anlagerung von Hydrazin an die Acetylenbindung annimmt, als am wahrscheinlichsten.

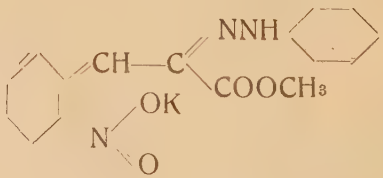


I



II

Bei diesem Körper kann als Träger der sauren Eigenschaften nur die Nitrogruppe in Betracht kommen, die, wie schon häufig festgestellt wurde als *Iso*-Nitrogruppe tieffarbige chinoide Salze folgender Formel III zu bilden vermag.



III

Eine Formulierung II mit dem Phenylrest in beta-Stellung zur Carboxylgruppe würde der Alkalilöslichkeit nicht Rechnung tragen. Auch einzig die alpha-Stellung des Phenylhydrazonrestes erklärt, aus welchem Grund kein Pyrazolonderivat entsteht. In völlig analogen Fällen wurde ohne Isolierung einer Zwischenstufe ein Pyrazolon erhalten, z. B. bei der Phenylpropiolsäure[1]), beim Propiolsäureester und bei der Acetylendicarbonsäure[2]).

Bei dieser Gelegenheit muß auch auf den früher erwähnten grünen Körper hingewiesen werden vom Schmelzpunkt 230°, der entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin aus o-Nitrophenylpropiolsäure und der sich in den vorliegenden 237°-Körper umwandeln läßt. Auch jene Substanz kann nach Eigenschaften und Analyse kein Pyrazolon sein.

Ob in der eigentümlichen Aufspaltung des 237°-Körpers mit Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure unter Rückbildung des o-Nitrophenylpropiolsäureesters ein allgemeines Verfahren vorliegt, um von Körpern mit Atomgruppierung $-CH_2-CO-$ über die Phenylhydrazone zu Acetylenderivaten zu gelangen, soll noch untersucht werden.

Der 237°-Körper ist, wie schon einmal bemerkt, als Hydrazon des o-Nitrophenylbrenztraubensäuremethylesters aufzufassen. Versuche, diesen Körper synthetisch darzustellen, sind bis jetzt gescheitert.

Nachzuholen wäre noch, daß dieser Körper entsprechend seiner Formel auch basische Eigenschaften besitzt, die in der Bildung eines labilen Chlorhydrates sowie stabileren Aluminiumchlorid- und Zinnchlorid-Doppelsalzen ihren Ausdruck finden.

Aus Gründen der Konstitutionsaufklärung des 237°-Körpers ließ ich auch in nämlichem Zusammenhang as. Methylphenylhydrazin auf o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester einwirken. Hier resultierte, im Gegensatz zu den anderen verwendeten Phenylhydrazinen ein Körper von völlig abweichender Zusammensetzung. (Die eigenartige Wirkung des as. Methylphenilhydrazins ist schon anderorts auch beobachtet worden).

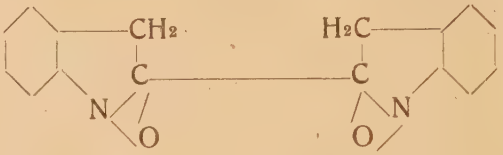
Die Summenformel C_8H_6ON weist auf ein Isomeres von Leuco-indigo hin, das sich durch große Beständigkeit auszeichnet.

---

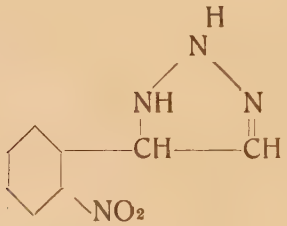
[1]) *v. Rothenburg*, B. **27** 784, (1894);

[2]) do. B. **26**, 1719, 1722 (1893).

Phenylhydrazin z. B. vermag es nicht weiter zu verändern. Man könnte vielleicht an folgende Formel denken:



Als letzte Reaktion dieser Untersuchung sei noch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester in alkoholischer Lösung erwähnt. Bei drei neben andern sich bildenden gut krystallisierenden Körpern konnte ein sehr hoher Stickstoffgehalt festgestellt werden, der die naheliegende Vermutung, Pyrazolone vorzufinden, nicht bestätigte. Das Auffallendste der sich im Ganzen bildenden fünf Produkte, ein gelber Körper, Schmelzpunkt 196°, fasse ich auf Grund seiner Summenformel $C_8H_8O_2N_4$ als v. Triazol auf (Osotriazol).



Beim vorsichtigen Zusammengeben von kalten alkoholischen Lösungen des o-Nitrophenylpropiolsäureesters und Hydrazinhydrat erhält man einen Körper, der seiner Zusammensetzung nach ein Pyrazolon sein könnte, der sich jedoch in der hydrazinhaltigen alkoholischen Lösung schon beim Stehen weiter verändert. Er gibt auch keine typische Eisenchloridreaktion.

Die ursprüngliche Absicht, mich über neue Bildungsweisen weiterer Isatogene zu orientieren, führten über deren Grenzgebiete hinaus zu anderen Problemen, die ich an dieser Stelle nicht völlig aufklären, wohl aber durch eine Reihe von Vorversuchen der weiteren Bearbeitung erschließen konnte.

Von Kap. D: Einwirkung org. Basen etc.

Tabellarische Zusammenfassung.

	Pyridin	Anilin	Phenylhydrazin, Methyl-phenylhydrazin
o-Nitro-phenyl-acetylen	INDIGO, amorphes Oxydationsprodukt analysiert	Dianilisatin, amorpher, gelber Körper	keine Einwirkung, erst beim Kochen indolartig riechendes Harz
o-Nitro-phenyl-propiolsäure	farblose Körper mit Chinolin amorph. Körper, analysiert	amorphe Körper	Methylphenyl- u. Phenylhydrazinsalz. Grüner Körper, Smp. 230°. ISATIN-OSAZON. ISATIN-α-HYDRAZON, alkoh. Phenylhydrazin, gibt ein o-Nitrostyrol
o-Nitrophenyl-propiolsaures Baryum	gefärbte Subst. nicht untersucht	DIANIL-ISATIN	ISATIN-OSAZON
o-Nitro-phenyl-propiolsäure-methylester	ISATOGEN-SÄURE-METHYL-ESTER	Harze	o-Nitro-phenylbrenztraubensäuremethylester-phenylhydrazon; mit Methyl-phenylhydrazin Isomeres von Leuco-Indigo
o-c-Dinitrodi-phenyl-di-acetylen	Keine Einwirkung. Mit Chinolin-Indigo	Keine Einwirkung	Nicht untersucht
o-Nitro-phenyl-propiolsaures Kupfer	o-Nitro-phenyl-acetylen-Kupfer	o-Nitro-phenyl-acetylen-Kupfer	Nicht untersucht

Hydrazinhydrat	konz. Schwefelsäure	Sonnenlicht
Keine Einwirkung	amorpher Körper	oberflächlich Gelbfärbung
Kryst. farbige Körper, nicht weiter untersucht	amorpher grüner Körper, analysiert	keine Einwirkung
nicht untersucht	amorpher grüner Körper, analysiert	oberflächliche Rosa-Färbung, im Schatten wieder verschwindend
Kryst. gelbe und weiße Körper Triazol, teilweise untersucht	ISATOGENSÄURE-METHYLESTER	keine Einwirkung
nicht untersucht	DI-ISATOGEN	DI-ISATOGEN

E. Angaben über Darstellung von Ausgangsmaterialien.

Die erforderliche o-Nitrophenylpropiolsäure, resp. o-Nitrozimmtsäure habe ich nach sämtlichen in der Literatur beschriebenen Methoden bereitet.

Während die o-Nitrierung des Zimmtsäureesters[1]) technisch die besten Resultate (70% Ausbeute) gibt, ist im Laboratorium

[1]) *Friedländer*, I, 125; vergl. auch *Bruneck*, B. **33** Sonderheft LXXIV, (1900).

die Ausführung der *Perkin*schen Synthese mit o-Nitrobenzaldehyd[1]), sofern dieser erhältlich ist, am einfachsten.

Zeitweiliger Mangel an o-Nitrobenzaldehyd veranlaßte mich auf anderen Wegen zu versuchen, o-nitrierte Zimmtsäuren darzustellen, die noch weitere Substituenten im Benzolkern besessen hätten.

Vorerst besetzte ich die in der Zimmtsäure bevorzugte p-Stellung mit einer Sulfogruppe und nitrierte das rohe Sulfierungsgemisch mit Baryumnitrat. Ich erhielt jedoch nicht die o-Nitrozimmt-p-sulfosäure, sondern unter Eliminierung der Sulfogruppe p-Nitrozimmtsäure in schlechter Ausbeute.

Außerdem machte ich einige Versuche zu weitergehender Nitrierung der Zimmtsäure, um eine Nitrogruppe in o-Stellung zu drängen. Schon *Friedländer* zwar hatte gezeigt[2]), daß bei der Nitrierung von p-Nitrozimmtsäure die Nitrogruppe in die Seitenkette eintritt. Ich addierte deshalb ein Molekül Brom an die alipatische Doppelbindung und nitrierte in Oleum-Salpetersäuregemisch, erhielt aber nur ein gelbes Harz.

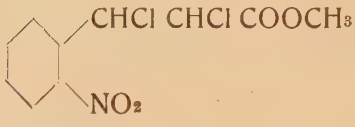
Die Veresterung der o-Nitrophenylpropiolsäure mit kalter methylalkoholischer Salzsäure ergibt, wie *Pfeiffer* mitteilt[3]) gute Resultate. Eine Addition von Chlorwasserstoff an die dreifache Bindung läßt sich jedoch auch bei genauer Innehaltung der Vorschrift nicht vermeiden, und man kann neben dem Nitrophenylpropiolsäuremethylester eine nennbare Menge o-Nitrozimmtsäuremethylester-dichlorid isolieren, das so zum erstenmal dargestellt wurde. (Formel I).

Bei entsprechender Erhöhung der Salzsäure-Konzentration wird das Dichlorid Hauptprodukt.

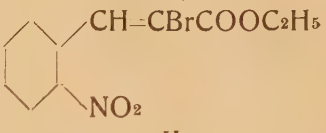
Ich hoffte aus dem Ester der o-Nitrozimmtsäure durch Behandlung seines Dibromids mit Pyridin direkt zum Isatogensäureester zu gelangen, ähnlich wie man aus dem 2,4-Dinitro-stilbendichlorid direkt Nitrophenylisatogen erhält. Doch das Pyridin spaltete nur ein Molekül Bromwasserstoff ab, und ich erhielt

[1]) *Gabriel*, B. **49**, 1608, (1916).
[2]) *Friedländer* und *Mülly*, An. **229**, 224.
[3]) An. **411**, 148, (1916).

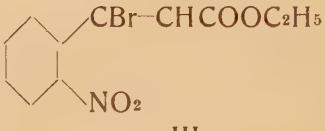
den noch nicht bekannten o-Nitrophenyl-bromacrylsäureäthylester[1]). (Formel II oder III).



I



II



III

[1]) aus Zimmtsäuredibromid entstehen mit 1 KOH die beiden isomeren Phenylbromacrylsäuren; aus dem Dichlorid mit Pyridin die α-Chlorverbindung. Vergl. auch *P. Pfeiffer,* B. **45**, 1811 Anmerkung 2, (1912).

EXPERIMENTELLES.

A. Ueber die Konstitution der Iso-Isatogene.

Iso-Isatogensäuremethylester.

Das bereits früher beschriebene Produkt[1]) ist schon nach dem Waschen mit verdünntem Methylalkohol recht rein. Es kann übrigens rascher, als nach dem angegebenen Verfahren durch mehrere Minuten langes Kochen der heiß gesättigten salzsäurehaltigen, alkoholischen Lösung erhalten werden. Es krystallisiert dann beim Erkalten sofort aus. Am besten wird nicht aus Eisessig, sondern aus Aceton unter Wasserzusatz umkrystallisiert.

Die gelbe alkoholische oder acetonische Lösung wird durch Eisenchlorid nur dunkelgelb bis hellbraun. Die Pyridinlösung des Esters entwickelt auf Zusatz von Diazolösung von p-Nitranilin aus diesem, anscheinend katalytisch, lebhaft Stickstoff, indem Braunfärbung auftritt. p-Nitranilin gibt in Pyridin unter diesen Bedingungen den normalen Azo-Farbstoff.

Molekulargewichtsbestimmungen:

1.4740 gr. Isoester; 12.2 gr. Aceton; 0.98° Erhöhung
1.4740 gr. Isoester; 16.2 gr. Aceton; 0.71° Erhöhung
0.3960 gr. chin. Ester; 15.67 gr, Aceton; 0.21° Erhöhung

Molekulargewicht ber. für $C_{10}H_7O_4N$: 205; gef. 209; 218; 205.

[1]) B. **52**, 7 (1019).

Iso-Isatogensäureäthylester.

Zur Darstellung des chinoiden Esters sei zunächst noch erwähnt, daß ich bei Anwendung der beiden Umlagerungsmethoden, der Schwefelsäure- und der Pyridinmethode auf Nitrophenylpropiolsäureester[1]) mit der letzteren bei weitem die besseren Resultate erzielte. Die Umwandlung des chinoiden Esters in die Iso-Form verläuft sehr glatt.

0.2 gr. chin. Isatogensäureäthylester vom Smp. 112° werden in 8 ccm ca. 1½-prozentiger äthylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur suspendiert. Beim Schütteln tritt allmählich Lösung ein. Man läßt über Nacht verschlossen stehen; beim Verdunsten der inzwischen heller gewordenen Lösung scheiden sich 0.16 gr gelber Krystalle aus; der Rest wird durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällt. Läßt man beim Verdunsten zu lange stehen, so erscheinen die Krystalle (wie auch beim Iso-Methylester) grün angelaufen, was durch Verunreinigungen eines grünen, amorphen Körpers hervorgerufen wird. Aus Aceton vorsichtig ausgespritzt, zeigt die Substanz den Smp. 146°.

0.2784 gr Subst. ergaben 15.1 ccm N_2 (15°, 752 mm)

$C_{11}H_9O_4N$ ber. N 6.39 %

gef. „ 6.25 %.

Rückumlagerung der Iso-Isatogensäureester in die chinoide Form.

a) Methylester a) 0.2 gr Iso-Ester werden mit 2 ccm Phenylisocyanat einen Augenblick auf 120° erwärmt. Beim Abkühlen fallen die orangegelben Krystalle des chinoiden Esters in guter Ausbeute aus. Mit Petroläther gewaschen, zeigen sie den Smp. 200°, sind also bereits fast rein. Aus Alkohol umkrystallisiert wurden sie mit dem chinoiden Methylester durch Mischprobe identifiziert.

b) 1 gr Iso-ester wird mit 25 ccm Eisessig eine halbe Stunde lang gekocht, wobei ca. die Hälfte abdestilliert. Die ursprünglich

[1]) An. **411**, 149 (1916).

gelbe Lösung wird hiebei dunkel rotbraun. Beim Erkalten krystallisiert der chinoide Ester etwas verharzt aus. Durch Verreiben mit Alkohol und Umkrystallisieren wird er rein erhalten.

c) 0.8 gr Iso-Ester werden fein gepulvert im Paraffinbad langsam erwärmt. Zwischen 150° und 160° treten braunrote Stellen auf, die sich vergrößern, bis bei 175° alles ohne eigentliches Schmelzen in eine äußerlich braunrote Krystallmasse verwandelt ist. Da bei weiterem Erwärmen nennenswerte Zersetzung eintritt, wird unterbrochen und nach Verreiben mit wenig Chloroform erhält man 0.5 gr unreinen chinoiden Ester.

Aethylester. Der Iso-Ester wird auf einem Uhrglas im Trockenschrank 5 Minuten auf ca. 150° erwärmt; die wieder erstarrte Schmelze gibt beim Umkrystallisieren aus Alkohol den chinoiden Ester neben Harz und etwas, anscheinend unverändertem Iso-Ester.

Die Prüfung auf chinoides Isatogen in Spuren wurde stets so ausgeführt, daß ein ccm Lösung zu einem ccm einer konzentrierten Lösung von wasserfreiem Jodnatrium in Aceton hinzugegeben, und nach Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure eine halbe Minute lang stehen gelassen wurde, dann wurde mit einigen ccm Wasser verdünnt und frische Stärkelösung zugegeben.

Reduktion der beiden Isatogensäuremethylester.

a) Chinoider Ester: 0,8 gr Substanz werden mit 2 ccm Eisessig vermischt und eine Lösung von 2.2 gr kryst. Zinnchlorür in 6 ccm chlorwasserstoffgesättigtem Eisessig auf einmal zugesetzt. Die Temperatur steigt sofort auf 80° und sinkt dann schnell wieder. Nach kurzem Stehen wird in Wasser gegossen; der ausfallende Niederschlag wird in Aceton aufgenommen, filtriert und der Verdunstungsrückstand wiederholt aus verdünntem Methylalkohol unter Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert. Der Smp. liegt bei 154°.

Durch Vergleich und Mischprobe mit einem analag der Vorschrift von *D. Vorländer* und *R. v. Schilling*[1]) aus Phenylgly-

[1]) An **301**, 350 (1898)

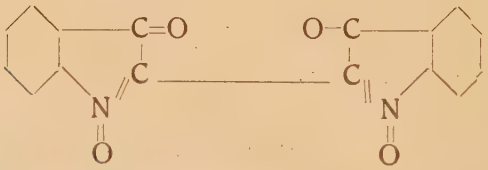
cincarbonsäuremethylester dargestelltem Indoxylsäuremethylester Smp. 156° wurde die Identität mit diesem erwiesen.

Ebenso gelingt die Reduktion mit Zinkstaub und heissem Eisessig oder mit Schwefelammonium.

b) Iso-Ester 1.6 gr Substanz werden in 4 ccm Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 4.4 gr kryst. Zinnchlorür in 12 ccm Eisessigchlorwasserstoff versetzt. Die Temperatur steigt nur wenig; sie wird einige Minuten auf 45° gehalten. Nach einer Viertelstunde Stehen wird in Wasser gegossen. Der bald ausfallende Niederschlag gibt aus Aceton umkrystallisiert direkt reinen Indoxylsäureester vom Smp. 156°, welcher durch Mischprobe, Alkalilöslichkeit und seine Reaktionen mit Schwefelsäure und Eisenchlorid identifiziert wurde.

Gegen Zinkstaub und Schwefelammonium ist der Iso-Ester ziemlich widerstandsfähig, im Gegensatz zum chinoiden: über 80° darf man nicht gehen, da er sich sonst in chinoiden Ester umlagert.

Di-Isatogen.



Diese Substanz wurde von *Baeyer* aus o-ó-Dinitro-diphenyl-diacetylen durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Oleum [1]) erhalten. Ich fand eine Licht-Synthese in Chloroform, die weitaus günstiger ist.

Ein Gramm Dinitro-diphenyl-acetylen wird in einer Suspension in 400 ccm Chloroform dem Sonnenlicht ausgesetzt. [2]) Die zuerst farblose Lösung wird rasch rot und nach wenigen Stunden beginnt die Ausscheidung des sehr schwerlöslichen, leuchtend roten Di-Isatogens.

[1]) B. **15**, 52 (**1882**)

[2]) auch die trockene Substanz geht am Licht oberflächlich rasch in Di-Isatogen über.

In diesem Falle scheinen die kurzwelligen Lichtstrahlen geringen Einfluß zu haben, da nach der dreistündigen Belichtung mit einer Quecksilberlampe eine nur unbedeutende Färbung auftrat, und die Lösung ausschließlich Ausgangsmaterial enthielt.[1])

Nach viertägigem Stehen am Sonnenlicht lassen sich 0,7 gr. Di-Isatogen durch Abfiltrieren in reiner Form gewinnen. Der Rest wird durch Abdestillieren des Chloroforms erhalten; doch wird man zumeist vorziehen, letzteres zum Ansatz weiterer Portionen zu gebrauchen. Da *Baeyer* keine näheren Angaben macht, sei noch erwähnt, daß sich die Substanz bei 287° unter Grünfärbung zersetzt. Sie ist löslich in viel Eisessig oder Acetylentetrachlorid und zeigt ihren chinoiden Charakter durch Oxydation von angesäuerter Jodnatrium-acetonlösung.

Oxim des Iso-Isatogensäuremethylesters.

1 gr Iso-Isatogensäuremethylester wird mit 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat, in 50 ccm Alkohol gekocht. Nach ca. zwanzig Minuten fallen aus der gelbbraunen Lösung gelbe Nädelchen aus. Insgesamt erwärmt man 40 Minuten, läßt erkalten, und filtriert den Niederschlag ab. Nach dem Umkrystallisieren erwies sich der Körper als völlig identisch in Schmelzpunkt, Löslichkeit, Farbe und Oxydationsvermögen mit dem Oxim des chinoiden Isatogensäuremethylesters.[2])

Die Mischprobe mit einem dargestellten Präparat chinoiden Esters gab keine Depression.

Fernerhin wurde das nämliche Oxim des Iso-Isatogensäureesters o h n e E r w ä r m e n dargestellt. Eine kaltgesättigte alkoholische Lösung von 0,7 gr Iso-Ester wurde mit 1,2 gr Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Hydroxylaminchlorhydrat ging größtenteils in Lösung, und die gelben Nädelchen des bekannten Oxims waren ausgefallen, wie Mischprobe und das Oxydationsvermögen bewiesen. Die Lösung hatte übrigens schon nach wenigen Stunden Stehen oxydierende Eigenschaften gezeigt.

---

[1]) Vergl. *P. Pfeiffer*, An. **411**, 108 (1616)

[2]) *P. Pfeiffer*, An. **411**, 150 (1916).

Additionsverbindungen des 6-Nitro-2-phenylisatogens.

a) Acetylchloridadditionsverbindung.

1 gr Nitrophenylisatogen und 20 gr Acetylchlorid werden drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Langsam löst sich das Isatogen auf, und schließlich besitzt man eine klare gelbe Lösung, die man in einer Schale im Vakuum-Exsikkator über Kalk verdunsten läßt. Feuchtigkeit soll möglichst vermieden werden. Die gelben, teils rotstichigen Krystalle werden in wenig Chloroform gelöst.

Hierauf setzt man Petroläther zu, bis eine starke Trübung vorhanden ist und läßt vor Feuchtigkeit geschützt stehen. Das Acetylchlorid-Additionsprodukt krystallisiert in ziemlich großen, gut ausgebildeten Prismen, die sofort nach dem Trocknen hellgelb durchscheinend vorliegen. Nach einigen Tagen schon werden sie braunrot. In warmen Lösungsmitteln tritt Spaltung in die Komponenten ein. Trocken erhitzt, bemerkt man bei 145 bis 160° Abgabe von Acetylchlorid, was sich durch Geruch deutlich wahrnehmen läßt. Hiebei verwandelt sich die gelbe Additionsverbindung in das Nitrophenylisatogen zurück.

11.025 mg Subst. ergaben 0.86 ccm N_2 (24°, 717 mm)
0.2178 gr „ „ 0.0970 gr AgCl
$C_{14}H_8O_4N_2 + CH_3COCl$ ber. N 8.09 % und Cl 10.24 %
gef. „ 8.19 % „ „ 10.56 %.

b) Essigsäure-Additionsverbindung.

Man stellt wie oben beschrieben eine Lösung von Nitrophenylisatogen in Acetylchlorid dar. Nun gießt man die Lösung vorsichtig unter Umrühren auf Eisbrei. Erwärmung darf nirgends auftreten, da sonst Zerfall des Additionsproduktes in die Komponenten eintritt. Zweckmäßig läßt man über Nacht in Wasser stehen, saugt hernach ab, löst in Chloroform, filtriert und fällt mit gleichem Volumen Petroläther aus. Gelbe Nädelchen, die trocken erhitzt bei 125° beginnen, die Essigsäure abzugeben. Die Essigsäure läßt sich durch den Geruch einwandfrei feststellen.

Ein quantitativer Aufspaltungsversuch in siedendem Alkohol ergab völlige Regeneration des O-Nitro-phenilisatogen.

20.010 mg Subst. ergaben 42.990 mg CO_2 und 7.015 mg H_2O
10.595 mg „ „ „ 0.84 ccm N_2 (19°, 717 mm)
$C_{14}H_8O_4N_2 + CH_3COOH$ ber. C 58.53 %; H 3.66 %; N 8.53 %
gef. „ 58.61 %; „ 3.92 %; „ 8.54 %.

c) Alkohol-Additionsverbindung.

1 gr Nitrophenylisatogen wird in 300 ccm ca. 12-prozentiger aethylalkoholischer Salzsäure aufgeschlemmt. Hierauf läßt man einige Stunden am Sonnenlicht unter häufigem Umschütteln stehen. Die tiefroten Blättchen des Isatogens bilden teilweise allmählich eine gelbbraune Lösung, aus der gelborange Nädelchen neben dem noch ungelösten Isatogen ausfallen. Schließlich beobachtet man nur noch geringe Mengen Isatogen inmitten der ausgefallenen gelborangen Nädelchen. Die überstehende Lösung wurde nun abfiltriert und mit Wasser gelbbräunliche Nädelchen in ziemlicher Menge ausgefällt, die gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet zur Analyse gebracht wurden.

20.857 mg Subst. ergaben 46.880 mg CO_2 und 8.360 mg H_2O
11.705 mg „ „ „ 1.02 ccm N_2 (22°, 710 mm)
$C_{14}H_8O_4N_2 + C_2H_5OH$ ber. C 61.14 %; H 4.44 %; N 8.91 %
gef. „ 61.27 %; „ 4.51 %; „ 9.18 %.

Die Substanz gibt zwischen 80° und 90° den Alkohol wieder ab.

B. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene.

6-Nitro-2-phenylindoxyl.

1.5 gr 6-Nitro-2-phenylisatogen werden mit 25 ccm Alkohol und 1 ccm Phenylhydrazin oder ½ ccm Hydrazinhydrat zusammengegeben und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis die lebhafte Stickstoffentwicklung vorüber ist und sich alles mit tiefroter Farbe gelöst hat. Die eventuell filtrierte Lösung wird

auf einen Drittel ihres Volumens eingedampft. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei orangeroter Blättchen, welche aus Aethylalkohol umkrystallisiert bei 215° etwas unscharf schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut; die Reinigung bei Anwendung von Hydrazinhydrat statt Phenylhydrazin etwas leichter. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme gut löslich, ebenso in kalter Natronlauge, aus welcher sie durch Säuren wieder gefällt wird.

20.970 mg Subst. ergaben 50.850 mg CO_2 und 7.490 mg H_2O
21.285 mg „ „ 51.895 mg CO_2 und 6.015 mg H_2O
0.1608 gr „ „ 16.0 ccm N_2 (17°,739 mm)

$C_{14}H_{10}O_3N_2$ ber. C 66.12 %; H 3.97 %; N 11.02 %
gef. „ 66.15 %; „ 4.00 %; „ 11.10 %
„ 66.52 %; „ 4.21 %.

Acetylderivate.

Je nach der Temperatur entstehen zwei verschiedene Acetylverbindungen, welche beide alkaliumlöslich sind. Ein Stickstoffacetylderivat liegt hier also nicht vor. Das eine der beiden Isomeren ist jedenfalls das Sauerstoff-derivat, das andere kann man als Kohlenstoffderivat auffassen; doch sollen sie in Ermangelung näherer Untersuchungen hierüber einfach als *α*- und *β*-Verbindungen bezeichnet werden.

α-Acetylverbindung. 0.4 gr 6-Nitro-2-phenylindoxyl werden mit 24 ccm Essigsäureanhydrid, welches eine Spur konz. Schwefelsäure enthält, übergossen. Die Substanz löst sich auf; nach ca. einer halben Stunde Stehen wird in Wasser gegossen und der orangegelbe Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Orangegelbe Nädelchen vom Smp. 192 bis 195°.

0.2151 gr Subst. ergaben 0.5050 gr CO_2 und 0.0850 gr H_2O
0.1170 gr „ „ 9.9 ccm N_2 (15°, 739 mm)

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ ber. C 64.26 %; H 4.05 %; N 9.46 %
gef. „ 64.04 %; „ 4.37 %; „ 9.58 %.

β-Acetylverbindung. 1 gr Nitrophenylindoxyl wird mit 7 ccm Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. In dieser höheren Konzentration tritt starke Selbst-

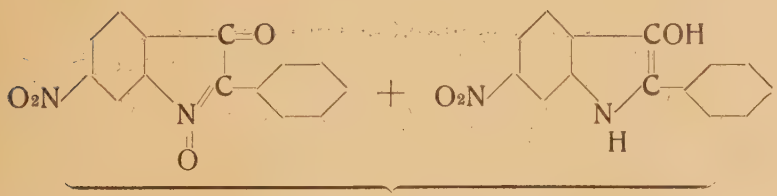
erwärmung ein, die durch eventuelle Kühlung auf ca. 50° gehalten wird. Die dunkle Lösung wird in Wasser gegossen und nach Verschwinden des Anhydrids der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Grünlichgelbe Nädelchen vom Smp. 172° (erweichen bei 164°). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbrote Färbung.

20.300 mg Subst. ergaben 48.050 mg CO_2 und 8.195 mg H_2O
10.105 mg „ „ 0.864 ccm N_2 (15°, 715 mm)

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ ber. C 64.26 %; H 4.05 %; N 9.46 %
gef. „ 64.57 %; „ 4.50 %; „ 9.36 %.

Die Mischprobe von α- und β-Acetylverbindung ergibt eine Schmelzpunktdepression.

Chinhydron aus 6-Nitro-2-phenylisatogen und 6-Nitro-2-phenylindoxyl.



Man gibt gleiche Mengen beider Komponenten ev. mit kleinem Ueberschuß der leichter löslichen Indoxylkomponente, in heißem Eisessig gelöst, zusammen. Die heiße Mischung zeigt zunächst keine Farbenveränderung. Beim Erkalten fallen braunschwarze Nadeln des Chinhydron aus, welches aus Eisessig umkrystallisiert wird. Smp. 208—210°. Es enthält die Komponenten im Verhältnis 1 : 1.

21.390 mg Subst. ergaben 50.510 mg CO_2 und 6.650 mg H_2O
11.360 mg Subst. ergaben 1.09 ccm N_2 (15°, 715 mm).

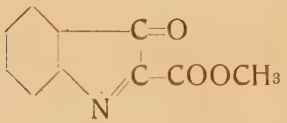
$C_{28}H_{18}O_7N_4$ ber. C 64.23 %; H 3.47 %; N 10.71 %
gef. C 64.42 %; H 3.48 %; N 10.51 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Iso-Form des 6-Nitro-2-phenylisatogen.

In kalter, verdünnter Lösung tritt keine Reaktion ein. 1.3 gr des Iso-Nitrophenylisatogens werden mit einer Lösung von 1 ccm Phenylhydrazin und 24 ccm Alkohol auf dem Wasserbad gekocht. Nach etwa 20 Minuten beginnt die Substanz sich zu lösen und es tritt Gasentwicklung ein. 10 Minuten später ist alles mit dunkelbrauner Farbe in Lösung gegangen. Beim Erkalten krystallisieren 0.8 gr eines roten Körpers aus, welcher nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol prächtige, rote Nadeln vom Smp. 260—261° bildet. Die Analyse stimmt auf das Phenylhydrazon des 6-Nitro-2-phenyl-3-ketoindolenins (Formel IV, Seite 15).

20.450 mg Subst. ergaben 52.470 mg CO_2 und 8.275 mg H_2O
0.1001 gr Subst. ergaben 15 ccm N_2 (19°, 743 mm).
$C_{20}H_{14}O_2N_4$ ber. C 70.17%; H 4.09%; N 16.37%
gef. C 70.00%; H 4.52%; N 16.75%.

2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenin.



4 gr chinoider Isatogensäureäthylester werden in 80 ccm Methylalkohol suspendiert und unter Eiskühlung eine Lösung von 2 ccm Phenylhydrazin in 20 ccm Methylalkohol tropfenweise unter Umschütteln zugegeben. Dann läßt man die Mischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Ganz allmählich beginnen sich feine Blasen von Stickstoff zu entwickeln, doch darf die Reaktion niemals zu lebhaft werden. Es beginnt sich nach und nach ein gelbes Pulver neben dem noch ungelösten Isatogen abzuscheiden; doch schließlich wird die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad bei einer Innentemperatur von 40—50° vervollständigt. Nach Erkalten wird der gelbe Niederschlag abgesaugt

und der Rest aus der Mutterlauge mit sehr verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 3.5 gr. Man krystallisiert aus heißem Nitrobenzol um, und setzt vor dem Absaugen noch ein gleiches Volumen Aether zu, worauf die Substanz, in Aether oder Alkohol ausgewaschen, auf dem Wasserbad zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Feine glänzend gelbe Nädelchen; Smp. bei ca. 255° (mäßig rasch erhitzt, ab 230° rotbraune Färbung.) Gut löslich in heißem Nitrobenzol, einigermaßen auch in heißem Xylol; nicht löslich in Natronlauge; sehr schwer verbrennlich. In konzentrierter Schwefelsäure zunächst gelb, dann oliv-grün löslich, beim Erwärmen rot, braun und schließlich dauernd indigoblau. In der Kälte tritt letztere Färbung erst in Wochen auf.

21.3000 mg Subst. ergaben 49.339 mg CO_2 und 8.015 mg H_2O
0.2348 gr Subst. ergaben 0.0821 gr H_2O (6 unvollständig verbrannt)
0.1749 gr Subst. ergaben 11.7 ccm N_2 (20°, 741 mm)
8.609 mg Subst. ergaben 0.36 ccm N_2 (25°, 715 mm)

$C_{10}H_7O_3N$ ber. C 63.48%; H 3.73%; N 7.40%
gef. C 63.18%; H 4.21%; N 7.42%
H 3.91%; N 7.57%

Oxim.

1 gr 2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenin und 3.5 gr Hxdroxylaminchlorhydrat werden in 40 ccm Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt, ev. filtriert und über Nacht stehen gelassen. Es krystallisiert das Oxim vorläufig grünstichig gelb, nur etwa 0,4 gr. Die Mutterlauge enthält amorphe grüne Substanzen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol, besteht das Oxim aus rein gelben Nädelchen, Smp. 221° (Zersetzung).

11.960 mg Subst. ergaben 1.55 ccm N_2 (23°, 741 mm)
$C_{10}H_8O_3N_2$ ber. N 13.72%; gef. N 13.98%.

Indoxylsäuremethylester [1]) (Form. VII)

a) *durch Reduktion von* 2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenin (Form. VI—VII).

0.9 gr 2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenin werden mit 1.2 ccm Phenylhydrazin in 20 ccm Alkohol gekocht. Nach ca. 45 Minuten ist alles gelöst, und nach dem Eindampfen krystallisieren beim Erkalten die Nadeln des Indoxylsäuremethylesters aus. Sie wurden durch Analyse, den Smp. 156° und die Mischprobe mit einem analog der Methode von *Vorländer* und *Schilling* gewonnenen Präparat indentifiziert.

20.190 mg Subst. ergaben 46.800 mg CO_2 und 8.510 mg H_2O
10.000 mg Subst. ergaben 0.65 ccm N_2 (14°, 713 mm)
$C_{10}H_9O_3N$ ber. C 62.82%; H 4.71%; N 7.33%
gef. C 63.23%; H 4.70%; N 7.13%

b) *aus Isatogensäuremethylester plus Phenylhydrazin* (Form. V—VII).

2.5 gr chinoider Ester werden in 25 ccm Aethylalkohol suspendiert und 2.5 ccm Phenylhydrazin zugegeben. Es tritt spontan ein heftige Reaktion ein, welche man durch etwa fünf Minuten ranges Erwärmen auf dem Walserbad vervollständigt. Beim Erkalten krystallisiert der Indoxylsäuremethylester mehr oder weniges rotbraun gefärbt aus. Er wird durch Behandlung mit Tierkohle entfärbt und zeigt dann den Smp. 156°; er wurde durch Mischprobe identifiziert.

Phenylhydrazon des 2-Carbomethoxy-3-ketoindolenins (Form IX.)

In zwei Fällen erhielt ich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogensäuremethylester, wie sie in dem eben erwähnten Versuch zum Indoxylsäureester führte, orange Krystalle, welche zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 218° schmolzen.

[1]) *Vorländer* und *Schilling* An. **301**, 551 (1897).

Sie zeigten kein Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Jodnatriumacetonlösung.

21.090 mg Subst. ergaben 53.515 mg CO_2 und 9.020 mg H_2O
9.985 mg Subst. ergaben 1.36 ccm N_2 (15°, 723 mm)

$C_{16}H_{13}O_2N_3$ ber C 68.82%; H 4.66%; N 15,05%
gef. C 69.21%; H 4.78%; N 15.11%.

C. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isatogene.

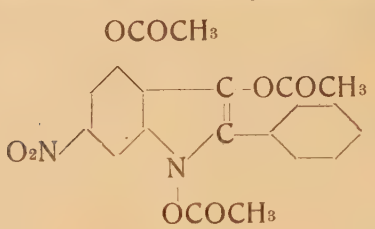
Triazetat aus Isatogensäuremethylester.

2 gr chinoider Isatogensäuremethylester werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert. Bei Zusatz von ca. ½ ccm konz. Schwefelsäure tritt augenblicklich Dunkelfärbung auf und allmäliche Lösung tritt ein. Die Lösung erwärmt sich bis ca. 90°. Wenn das Reaktionsprodukt wieder Zimmertemperatur angenommen hat, gießt man in Wasser, wobei ein gelblichgrauer Körper ausfällt, der aus Aethylalkohol umkrystallisiert wird. Bevor sich Krystalle bilden, tritt jeweils eine Trübung auf. Ausbeute fast quantitativ. Smp. 193-195°. Schwach gelbliche, undeutliche Krystalle, die sich in wässrigem Alkali mit hellgelber Farbe lösen. Beim Ansäuern fallen scheinbar amorphe Massen aus.

20.510 mg Subst. ergaben 41.295 mg CO_2 und 8.335 mg H_2O
8.380 mg „ „ 0.32 ccm N_2 (22°, 711 mm)

$C_{16}H_{15}O_8N$ ber. C 55.01%; H 4.29%; N 4.01 %
gef. „ 54.93%; „ 4.54%; „ 4.01 %

Triacetat aus 6-Nitro-2-phenylisatogen.



2 gr Nitro-phenylisatogen werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert. Auf Zusatz von ca. 1/4 ccm konz. Schwefelsäure tritt unter Dunkelfärbung allmälich Lösung ein. Die Temperatur steigt bis ca. 70°. Beim Erkalten krystallisiert das im theoretischen Teil S. 20 erwähnte orange-rote Nebenprodukt aus. Nach einigen Stunden Stehen filtriert man von dem vollständig auskrystallisierten Nebenprodukt (0.2 gr) ab und gießt die Lösung am besten in Wasser. Man kann jedoch das Triacetat auch aus dem verdunstenden Essigsäureanhydrid auskrystallisieren lassen. Umkrystallisiert aus ziemlich viel Alkohol stellt das Triacetat einen rein gelben Körper dar vom Smp. 195-196°, der leicht in gut ausgebildeten, derben Krystallen erhalten werden kann. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll violetter Farbe. Die wässrige Alkalilösung ist tief rotvielett. Beim Ansäuern fallen scheinbar amorphe Flocken aus.

0.2007 gr Subst. ergaben 0.4285 gr CO_2 und 0.0694 gr H_2O
0.1018 gr „ „ 5.9 ccm N_2 (13°, 740 mm)
$C_{20}H_{16}O_8N_2$ ber. C 58.27%; H 3.92%; N 6.80%
gef. „ 58.22%; 3 3.88%; „ 6.63%

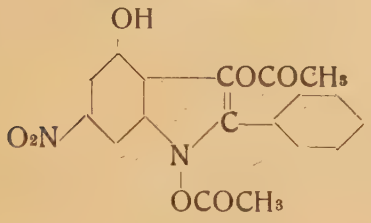
Das rot-orange Nebenprodukt löst sich unzersetzt in Alkali. Bei Anwendung von wenig wässrigem Alkali bilden sich die entsprechenden Salze. Es besitzt oxydierende Eigenschaften.

Zur Reinigung kann man es aus Alkohol umkrystallisieren oder ausspritzen.

21.690 mg Subst. ergaben 49.755 mgr CO_2 und 7.060 mg H_2O
9.495 mg „ „ 0.94 ccm N_2 (21°, 710 mm)
auf echtes Hydrochinon des Nitrophenylisatogens[1])
$C_{14}H_{10}O_4N_2$ ber. C 62.22%; H 3.70%; N 10.37%
gef. „ 62.60%; „ 3.64%; „ 10.46%

[1]) Vergl. S. 20 und 21 des Theor. Teils.

Verseifung des Triacetats aus Nitrophenylisatogen zum Di-acetat.



2 gr Triacetat werden in 25 ccm Aethylalkohol und 2 ccm konz. wässriger Salzsäure eine halbe Stunde gekocht. Die orangegelbe Lösung darf nicht umschlagen in dunkelbraun, was ein Zeichen beginnender Zersetzung ist. Wie zu erwarten tritt bei der Verseifung ein intensiver Geruch nach Essigester auf. Beim Erkalten setzt sogleich Krystallisation ein. Der schöne orangegelbe Körper wird zweckmäßig aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 217°; in wässrigem Alkali löst er sich unter Rotviolett-Färbung.

22.710 mg Subst. ergaben 48.410 mg CO_2 und 7.910 mg H_2O
11.180 mg „ „ 0.76 ccm N_2 (16°, 718 mm)
$C_{18}H_{14}O_7N_2$ ber. C. 58.37%; H 3.78%; N 7.56%
gef. „ 58.15%; „ 3.89%; „ 7.40%

Läßt man das Triacetat in kaltem Bromwasserstoff-Eisessig stehen, so löst sich allmälich die Substanz unter Dunkelfärbung auf. Gießt man die Lösung in Wasser, so fällt ein gelber, halogenhaltiger Körper aus, von ebenfalls phenolischen Eigenschaften. Die Alkalilösung ist auch rot-violett gefärbt. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol.

Weitere Verseifung des Di-acetats in alkalischer Lösung.

0.5 gr Diacetat werden in ca. 20 ccm verdünntem Ammoniak gelöst. Sofort tritt die tief violett-rote Färbung auf. Die Lösung läßt man einige Stunden stehen[1]) und fällt dann mit verdünnter Salzsäure den neuen gelben Körper aus, den man zu weiterer

[1]) Bei kurzem Stehen in Ammoniak bilden sich anscheinend Gemische, die schon von 80° an schmelzen.

Reinigung noch ein- bis zweimal aus Ammoniak umfällt. Weiterhin krystallisierte ich den Körper zweimal aus stark verdünntem Alkohol um. Er bildet undeutliche orange-gelbe Blättchen vom Smp. 153-156°. Dieses Nitrophenol ist ein sehr empfindlicher Indikator auf Ammoniak in Spuren.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich.

20.320 mg Subst. ergaben 42.510 mg CO_2 und 7.430 mg H_2O
20.115 mg „ „ 42.195 mg „ „ 7.215 mg „
11.195 mg „ „ 0.90 ccm N_2 (23°, 716 mm)
$C_{32}H_{26}O_{13}N_4$[1]) ber. C 56.96%; H 3.86%; N 8.31%
gef. „ 57.07%; „ 4.11%; „ 8.55%
„ 57.23%; „ 4.01%.

Versuche mit Malonester in Gegenwart von Piperidin oder Diaethylamin.

0.5 gr Nitrophenylisatogen und 2 ccm Malonester werden unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin oder Diaethylamin gut verrieben und ev. etwas erwärmt. Der Malonester muß zu dieser Reation nach der Vorschrift von *Conrad*[2]) frisch dargestellt und unter vermindertem Druck destilliert werden, andernfalls tritt die weiter unten beschriebene Reaktion ein. Eine braungrüne Lösung entsteht und in wenigen Minuten beginnen gelbe, derbe Krystalle sich zu bilden. Ausbeute 0.5 gr. ca. Umkrystallisiert aus Alkohol erhält man citronengelbe Nädelchen vom Smp. 183°) die Jodwasserstofflösungen oxydieren.

21.175 mg Subst. ergaben 42.085 mg CO_2 und 8.870 mg H_2O
21.740 mg „ „ 47.410 mg „ „ 8.325 mg „
01.340 gr „ „ 13.2 ccm N_2 (12°, 740 mm)
0.3188 gr „ „ 30.9 ccm N_2 (14°, 741 mm)
$C_{19}H_{15}O_6N_3$ ber. C 59.80%; H 3.92%; N 11.02
gef. „ 59.49%; „ 4.28%; „ 11.00
„ 59.89%; „ 4.06%; „ 11.06%.

[1]) Wahrscheinliche Konstitution siehe Theor. Teil S. 21.

[2]) An. **204**, 121 siehe *Gattermann*, Praxis des organischen Chemikers S. 175 (1917).

Im Folgenden wurden noch einige Derivate dieses Körpers dargestellt, die aber noch zu keiner Aufklärung der Konstitution geführt haben. Es handelt sich um Versuche zur Oximierung, Acetylierung und Reduktion.

Oximierungsversuch. 1 gr 183°-Körper und 4 gr Hydroxylaminchlorhydrat wurden in 100 ccm Alkohol gekocht. Nach und nach trat Lösung ein und nach Verlauf einer halben Stunde begannen braune Nadeln auszufallen. Nach ca. 2 Stunden schien die Reaktion beendigt zu sein. Ausbeute 1.1 gr. Dieses Produkt ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; es wurde umkrystallisiert aus viel Eisessig. Smp. ca. 280° unter Zersetzung.

0.1992 gr Subst. ergaben 0.4561 gr CO_2 und 0.050 gr. H_2O
10.205 mg „ „ 1.5 ccm N_2 (24°, 715 mm)
$C_{14}H_8O_3N_3$ ber. C 63.15%; H 3.00%; N 15.86%
gef. „ 62.48%; „ 2.92%; „ 15.40%

Diese Zahlen stimmen nicht auf ein Oxim des vorgenannten 183°-Körpers. Hydroxylaminchlorhydrat schien tiefer gehende Veränderungen nach sich gezogen zu haben, wie Wasserabspaltung und wahrscheinlich weiteren Ringschluß.

Acetylierungsversuch. 1.5 gr 183°-Körper wurden in 12 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt. Hierauf erwärmte ich auf dem Wasserbad bis zur völligen hellgelben Lösung, was in wenigen Minuten erreicht war. Dann wurde in Wasser gegossen. Den ausfallenden Körper krystallisierte ich mit verdünntem Alkohol um. Hellgelbes Krystallpulver vom Smp. 167-172°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Aether.

20.405 mg Subst. ergaben 43.485 mg CO_2 und 7.905 mg H_2O
10.545 mg „ „ 0.79 ccm N_2 (15°, 716 mm)
$C_{16}H_{14}O_6N_2$ ber. C 58.18%; H 4.24%; N 8.48%
gef. „ 58.14%; „ 4.33%; „ 8.22%

Reduktionsversuche ergaben bisher nur mit Jodwasserstoff und Phosphor einen neuen Körper, der noch nicht völlig rein erhalten wurde.

Versuch mit käuflichem Molonester in Gegenwart von Piperidin.

0.5 gr Nitrophenylisatogen und 2 ccm Malonester (von *Kahlbaum*) wurden unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin gut verrieben. Allmählich tritt eine schwache Selbsterwärmung auf, und eine rotbraune Lösung entsteht. Hierauf erwärmt man noch einige Sekunden auf dem Wasserbad und filtriert von ev. ungelöstem ab. Aus der Malonesterlösung krystallisiert ein hellroter Körper. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man ohne weiteres große, leuchtend hellrote Prismen von seltener Schönheit. Sie sind alkaliunlöslich und besitzen keine oxydierenden Eigenschaften. Smp. 162°. Mehrere Versuche führten zum nämlichen Ergebnis.

20.610 mg Subst. ergaben 47.028 mg CO_2 und 10.360 mg H_2O
12.720 mg Subst. ergaben 1.04 ccm N_2 (17°, 720 mm)
$C_{32}H_{32}O_7N_4$ ber. C 62.33%; H 5.19%; N 9.09%
gef. C 62.24%; H 5.62%; N 8.94%

Versuch mit Methylisatogen und reinem Malonester in Gegenwart von Diäthylamin.

0.5 gr Methyl-Isatogen und 2 ccm Malonester gaben auf Zusatz von einigen Tropfen Di-äthylamin Selbsterwärmung und teilweise Lösung, die auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Ein weißer Körper fällt in der Kälte aus, der umkrystallisiert aus Alkohol blendend weiße Nadeln vom Smp. 212° darstellt.

20.225 mg Subst. ergaben 42.085 mg CO_2 und 8.870 mg H_2O
11.405 mg Subst. ergaben 0.911 ccm N_2 (15°, 714 mm)
$C_{15}H_{14}O_6N_2$ ber. C 56.60%; H 4.40%; N 8.80%;
gef. C 56.77%; H 4.91%; N 8.74%;

D. Einwirkung von organischen Basen auf o-Nitrophenylacetylen, o-Nitropropiolsäure und ihre Derivate.

o-Nitrophenylacetylen und Pyridin.

2 gr o-Nitrophenylacetylen werden in 12 ccm Pyridin bis zum Sieden des Pyridins eine halbe Stunde erwärmt. Sofortige

Lösung tritt ein und gut ausgebildete, tief farbige Krystalle beginnen auszufallen. Dann läßt man in der Kälte noch einige Stunden stehen und saugt ab. Ausbeute 0.2—0.3 gr Indigo.

Die Pyridin-Mutterlauge wird in viel schwach angesäuertes Wasser gegossen, wobei vorerst ein Oel ausfällt, das durch Umrühren zum Erstarren gebracht werden kann. Dieser Körper wurde dreimal in Alkohol gelöst und mit sehr viel Wasser ausgefällt und hernach zur Analyse gebracht. Rotes amorphes Pulver. Smp. 130—140°.

0.1142 gr Subst. ergaben 0.2667 gr CO_2 und 0.0378 gr H_2O
0.11268 gr. Subst. ergaben 0.2949 gr CO_2 und 0.0414 gr H_2O
(verschiedene Präparate)
0.1456 gr Subst. ergaben 12.4 ccm N_2 (21°, 745 mm)
$C_{32}H_{20}O_9N_4$ ber. C 63.57%; H 3.31%; N 9.45%
gef. C 63.69%; H 3.70%; N 9.26%
C 63.45%; H 3.65%

Beim bloßen Stehen von 2 gr o-Nitrophenylacetylen in Pyridin hatten sich nach 48 Stunden 0.02 gr Indigo gebildet.

o-Nitrophenylacetylen und Anilin.

2 gr o-Nitrophenylacetylen werden in 7 ccm Anilin fünf Stunden im Oelbad auf 170—185° erhitzt. Nach vier Tagen Stehen waren 0.2 gr eines schön krystallisierten roten Körpers ausgefallen, der sich nach dem Umkrystallisieren als völlig identisch erwies mit dem Isatindianil, von *Heller*[1]). Analyse siehe später.

Die Mutterlauge gibt beim Eingießen in angesäuertes Wasser hellbraune amorphe Flocken.

o-Nitrophenylpropiolsäure und Pyridin.

2 gr o-Nitrophenylpropiolsäure werden in 6 ccm Pyridin gelöst. Hierauf wird auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich tief rotbraun und Kohlensäure-Entwicklung ist feststell-

[1]) B. **40**, 1298, (1907).

bar. Nach ca. 15 Minuten Erwärmen läßt man erkalten. 0.2 gr eines weißen Körpers vom Smp. 208° krystallisieren aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig fällt er in undefinierten Flocken aus. In Pyridin ist er sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Betupfen mit konz. Natronlauge färbt er sich rot. Er löst sich in wäßrigen Alklien unter Zersetzungen.

Die Mutterlauge in angesäuertes Wasser gegossen gibt hellgelbe amorphe Substanzen. Zugleich tritt ein intensiver Geruch nach o-Nitrophenylacetylen auf, welches als Kupfersalz nachgewiesen wurde.

---

o-Nitrophenylpropiolsäure und Chinolin.

5 gr o-Nitrophenylpropiolsäure und 12 ccm Chinolin wurden in einem Kölbchen im Oelbad einige Minuten auf 180° erwärmt. Kohlensäure-Entwicklung tritt auf. Nachher wurde das Chinolin im Vakuum zu zwei Dritteln abdestilliert. Der ölige schwarze Rückstand wurde durch Verreiben mit Aether zum Erstarren gebracht. Das erhaltene schwarzrote Pulver wurde mehrmals in Alkohol gelöst und mit viel Wasser ausgefällt. Rote, völlig amorphe Flocken.

19.710 gr Subst. ergaben 50.970 mg CO_2 und 7.755 mg H_2O
12.485 mg Subst. ergaben 1.09 ccm N_2 (20°, 720 mm)
$C_{32}H_{24}N_5O_5$ ber. C 70.10%; H 4.12%; N 12.02%
gef. C 70.55%; H 4.40%; N 11.84%

Diese Substanz ist also mit keinem der in dieser Arbeit ewähnten amorphen Körpern, auch nicht mit dem Indoin von *Baeyer* identisch.

---

o-Nitrophenylpropiolsäure und konz. Schwefelsäure.

Um Verkohlung zu vermeiden, trägt man die o-Nitrophenylpropiolsäure in ca. das vierfache Gewicht gekühlter konz. Schwefelsäure ein. Vorerst tritt rote Lösungsfarbe auf, dann wärmt man langsam auf dem Wasserbad an. Kohlensäure-Entwicklung setzt ein; die Lösung wird schmutzig tiefbraun und geht allmählich in leuchtend Indigo über. Nun gießt man in Wasser. Blaue Flocken fallen aus, die man zur Reinigung am besten in heißem Eisessig

löst. Beim Erkalten fällt ein blaugrüner amorpher Körper aus. Nach mehrmaligem Lösen in Eisessig wurde die Substanz bei 160° getrocknet. Grünes amorphes Pulver, das sich in Pyridin, Aceton, Alkohol mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

0.2038 gr Subst. ergaben 0.4443 gr CO_2 und 0.0550 gr H_2O
0.1328 gr Subst. ergaben 9.8 ccm N_2 (12°, 747 mm)
$C_8H_4NO_3$ ber. C 59.25%; H 2.47%; N 8.64%
gef. C 59.47%; H 3.02%; N 8.57%.

O-Nitrophenylpropiolsäure und Phenylhydrazin.

12 gr o-Nitrophenylpropiolsäure werden in einer Porzellanschale mit einer Emulsion von 20 ccm Phenylhydrazin und 20 ccm Wasser sehr gut verrieben. Vorerst bildet sich das Phenylhydrazinsalz der Nitrophenylpropiolsäure, das bei weiterem Verreiben, event. gelindem Erwärmen wieder in Lösung geht. Eine Gasentwicklung, in welcher Kohlensäure nachgewiesen wurde, tritt ein, die in der Kälte stundenlang fortdauert. Durch häufiges Reiben sorgt man für gründliche Durchmischung des braunen Öles. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, beginnen grüne verfilzte Nädelchen auszufallen, und nach und nach erstarrt alles zu einem grünbraunen Kuchen. Die ausgeschiedene Wasser-Phenylhydrazinemulsion[1]) gießt man ab und läßt sie verdunsten, wobei noch eine geringe Menge Substanz erhalten wird.

Das feste Reaktionsprodukt saugt man von noch anhaftendem Phenylhydrazin möglichst scharf ab, und wäscht mit ca. 20-prozentigem angesäuertem Alkohol gut aus. Aus der Waschflüssigkeit krystallisieren noch ziemliche Mengen aus, die man in gleicher Weise behandelt. Die erhaltene Substanz ist ein Gemisch eines grünen und eines braunen Körpers, das durch Krystallisation aus viel Alkohol getrennt werden kann, da der braune Körper leichter löslich ist. Beim Stehen in der Kälte fällt der grüne Körper schon ziemlich rein aus dem Alkohol aus und kann zu weiterer Reinigung isoliert werden. Die rotbraune Mutterlauge läßt man ver-

[1]) obgleich kaltes Phenylhydrazin sich nicht nennbar im Wasser löst, erwies sich dennoch der Wasserzusatz als vorzügliches Mittel, die Reaktion in gewünschtem Sinne zu leiten und die Ausbeute erheblich zu verbessern. In Gegenwart von Alkohol nimmt die Reaktion einen andern Verlauf.

dunsten und man erhält den braunen Körper. Ausbeute an grünem Körper 2.5 gr, an braunem Körper, Isatindiphenylhydrazon (vergl. auch weiter unten) 6 bis 7 gr.

Der grüne Körper.

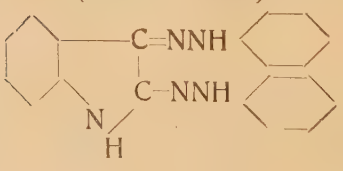
Er wird aus viel heißem Alkohol noch ein bis zwei Mal umkrystallisiert. Dunkel-laubgrüne, verfilzte, glänzende Nädelchen vom Smp. 230°. Die Lösung in Alkohol wie in den andern bisher untersuchten Lösungsmitteln (Benzol, Anilin) ist rotbraun; doch krystallisiert stets wieder unverändert der grüne Körper aus. In wässrigem Alkali zersetzt er sich langsam unter Bildung eines weißen amorphen Körpers. Oxydation wie Reduktion ergab ebenfalls amorphe Massen. Kocht man die grünen Nädelchen (1 gr in 50 ccm, ca. 50-prozentigem salzsäurehaltigem Methylalkohol) so erhält man den 237°-Körper (O-Nitro-phenylbrenztraubensäure-methylesterphenylhydrazon, siehe Theor. Teil Seite 33). Läßt man 0.5 gr. grünen Körper in 50 ccm 6-prozentiger methylalkoholischer Salzsäure ohne Wasser stehen, so bildet sich neben dem 237°-Körper eine rote, bedeutend leichter lösliche, gut krystallisierende Substanz. Die Prüfung auf Nitroso-Gruppe mit heißem Anilin verlief negativ.

0.1037 gr Subst. ergaben 0.2684 gr CO_2 und 0.0427 gr H_2O
20.470 mg „ „ 51.995 mg „ „ 8.635 mg „
0.1178 gr „ „ 20,4 ccm N_2 (20°, 737 mm)
9.525 mg „ „ 1.7 ccm „ (22°, 715 mm)

$C_{42}H_{38}O_3N_{10}$ ber. C 69.42 %; H 4.68 %; N 19.28 %
gef. „ 69.67 %; „ 4.60 %; „ 19.10 %
„ 69.29 %; „ 4.72 %; „ 18.89 %.

Isatin-diphenylhydrazon.

(Isatin-Osazon)



a) aus o-Nitrophenylpropiolsäure und Phenylhydrazin neben dem grünen Körper.

Nachdem, wie vorhin angegeben, die Trennung vom grünen Körper durchgeführt ist, krystallisiert man aus Alkohol um. Haften der Substanz noch Harze an, so ist eine Umkrystallisation aus heißem Toluol vorzuziehen. Aus Alkohol erhält man entweder lange, gelbbraune Nadeln oder fast schwarz erscheinende Warzen bestehend aus gelbgrünen Nädelchen. Smp. 205° und Zersetzung. Frisch dargestellt ist der Körper gelb, geht jedoch am Licht über rotbraun rasch in dunkelbraun über. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief violett-schwarz. Isatin-osazon oxydiert Jodwasserstoff nicht.

b) aus o-Nitrophenylpropiolsaurem Baryum und Phenylhydrazin.

3 gr o-Nitrophenylpropiolsaures Baryum werden mit 8 ccm Phenylhydrazin und 2 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Kohlensäureentwicklung setzt ein und Baryumcarbonat fällt aus. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, dekantiert man vom Baryumcarbonat ab und beim Erhalten krystallisieren aus dem Phenylhydrazin schöne gelbe Nadeln von Isatin-diphenylhydrazon aus, die ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1449 gr Subst. ergaben 0.3903 gr CO_2 und 0.0735 gr H_2O
0.1255 gr „ „ 24.1 cm N_2 (20°, 747.5 mm)
$C_{20}H_{17}N_5$ ber. C 73.40 %; H 5.20 %; N 21.40 %
gef. „ 73.46 %; „ 5.67 %; „ 21.49 %.

Heller[1]) hat sein Isatin-osazon Smp. 183° durch Erhitzen von *α*-Isatinphenylhydrazon mit Phenylhydrazin erhalten. Ferner fand er einen Körper von analoger Zusammensetzung Smp. 226°, fast farblose Blättchen, ausgehend vom Trioxindol und Phenylhydrazin.

[1]) B. **42**, 479 (1909).

Isatin-α-phenylhydrazon.

5 gr o-Nitrophenylpropiolsäure werden mit 7 ccm Phenylhydrazin 7 ccm Wasser auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt. Energische Kohlensäureentwicklung tritt auf. Hierauf läßt man erkalten und verreibt das dunkelbraune Öl solange mit kaltem, schwach angesäuertem Wasser, das man durch Dekantieren öfters erneuert, bis eine festere Konsistenz erreicht ist, die gestattet, das Harz auf Ton zu streichen, wo es krystallin erstarrt. Nun wurde mehrere Male aus ziemlich viel Toluol umkrystallisiert und zur Analyse bei 110° getrocknet. Smp. 219 bis 222°. Carminrote Nädelchen, die mit roter Farbe in Alkali löslich sind. Zinkstaub entfärbt die rote Alkalilösung; Indigo bildet sich jedoch nicht, wie beim bekannten Isatin-α-hydrazon von *Baeyer* und *Heller*. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief violett-schwarz.

0.1951 gr Subst. ergaben 0.5053 gr CO_2 und 0.086 gr H_2O
0.1285 gr „ „ 21.0 ccm N_2 (23°, 745 mm)
$C_{14}H_{11}ON_3$ ber. C 70.82 %; H 4.62 %; N 17.80 %
gef. „ 70.66 %; „ 4.52 %; „ 17.95 %.

G. Heller[1]) stellte sein α-Isatin-hydrazon, Smp. 239°, daraus O-Methylisatin und Phenylhydrazin (O-Methylisation wurde dargestellt aus O-Isatinsilber und Jodmethyl). Die Verbindung von *Heller* erwies sich als identisch mit dem von *Baeyer* dargestellten Phenyl-azo-indoxyl, Smp. 236°, aus Indoxyl und Diazobenzol[2]).

Isatindianil.

3.7 gr o-Nitrophenylpropiolsaures Baryum werden mit 9 ccm Anilin auf dem Wasserbad erwärmt. Sofort tritt Dunkelfärbung des Anilins auf, Kohlensäure wird abgespalten und Baryumcarbonat fällt aus. Die Temperatur steigt auf 120°. Nach ca. 10 Minuten ist wieder Wasserbadtemperatur erreicht, die Reaktion ist beendigt. Man filtriert die heiße Anilinlösung vom Baryumcarbonat ab und wäscht das Baryumcarbonat aus mit Anilin. Dann werden auf dem Wasserbad im Vakuum ca. zwei Drittel des Anilins

[1]) B. **40**, 1298 (1907).
[2]) B. **16**, 2190 (1883).

abgedampft. Aus dem Rückstand krystallisiert in großen roten Krystallen das Isatindianil. Ausbeute 1.3 gr O.

0.2066 gr Subst. ergaben 0.6098 gr CO_2 und 0.0917 gr H_2O
0.1109 gr „ „ „ 13.6 ccm N_2 (18°, 742 mm)

$C_{20}H_{15}N_3$ ber. C 80.80 %; H 5.05 %; N 14.14 %
gef. „ 80.52 %; „ 4.97 %; „ 13.93 %.

Heller[3]) synthetisierte Isatindianil, ausgehend vom Isatin. Das Natriumsalz des Isatins verwandelte er vorerst mit Silbernitrat in Isatinsilber, das mit Jodmethyl umgesetzt, O-Methylisatin ergibt. O-Methylisatin reagiert mit Anilin unter Bildung von Isatindianil. Ferner läßt sich auch das α-Isatin-anilid mit Anilin in Isatin-Dianil überführen.

Isatin-o-ditolil.

3 gr o-Nitrophenylpropiolsaures Baryum werden mit 9 ccm o-Toluidin 20 Minuten auf 125 bis 135° erwärmt. Unter intensiver Rotfärbung wird Kohlensäure abgespalten und Baryumcarbonat fällt aus. Vom Baryumcarbonat wird abfiltriert und auf ein Drittel des Volumens in Vakuum eingedampft. Nun versetzt man mit ca. 10 ccm Alkohol und leuchtendrote Nädelchen beginnen neben einer geringfügigen weißen Verunreinigung auszufallen. Umkrystallisiert aus Benzol schmelzen sie bei 136°.

0.1727 gr Subst. ergaben 20.1 ccm N_2 (17°, 741 mm)

$C_{22}H_{19}N_3$ ber. N 12.92 %
gef. „ 13.09 %

Einwirkung von alkoholischem Phenylhydrazin auf o-Nitrophenylpropiolsäure.

8 gr o-Nitrophenylpropiolsäure wurden in einer Lösung von 4 ccm Phenylhydrazin in 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Sofort entstand eine dunkle Lösung. Nach je 15 Minuten Kochen unterbrach ich die Reaktion, fand aber jedesmal umständlich zu trennende Gemische von Körpern vor. Immer be-

[3]) B. **40**, 1297 (1907).

obachtete ich den deutlich erkennbaren grünen Körper Smp. 230° in geringer Menge. Nach 45 Minuten Kochen krystallisierte in der Hauptsache ein Körper $C_8H_7O_2N$ aus, der umkrystallisiert aus Alkohol, den Smp. 156° zeigte (Zersetzung). Feine, bräunliche Nädelchen, die sich gegen weitere Einwirkung von Phenylhydrazin indifferent erwiesen. Wahrscheinliche Konstitution siehe Theor. Teil S. 28.

0.2110 gr Subst. gaben 0.4950 gr CO_2 und 0.890 gr H_2O
0.1250 gr „ „ 10.3 ccm N_2 (17°, 740 mm)
$C_8H_7O_2N$ ber. C 64.46%; H 4.69%; N 9.39%
gef. „ 64.29%; „ 4.77%; „ 9.26%

Unter ähnlichen Bedingungen bildete as. Methylphenylhydrazin, das Methylphenylhydrazinsalz der o-Nitrophenylpropiolsäure. Konz. Methylphenylhydrazin und o-Nitrophenylpropiolsäure gaben eine lebhafte Reaktion, die jedoch keine krystallisierten Produkte lieferte.

Salze der o-Nitro-phenylpropiolsäure.

Das Baryum-, das Phenylhydrazin- und das Methylphenylhydrazin-Salz der o-Nitrophenylpropiolsäure, welche bei den vorher erwähnten Reaktionen gelegentlich auftraten, wurden rein dargestellt und analysiert.

1. Das Baryumsalz. In einen Liter kalt gesättigten Barytwassers gibt man 6 gr o-Nitrophenylpropiolsäure. Unter häufigem Schütteln läßt man längere Zeit stehen bis annähernd alles gelöst ist. Nun dekantiert man von eventuell Ungelöstem ab, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlendioxyd vollständig aus, dampft die filtrierte Lösung annähernd zur Trockene ein, und läßt das ziemlich leicht lösliche Baryumsalz vollständig auskrystallisieren. Das krystallwasserhaltige Baryumsalz der o-Nitrophenylpropiolsäure kann durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad wasserfrei erhalten werden. Zur Analyse wurde es aus viel Aceton umkrystallisiert. Farblose Substanz, die sich an der Sonne sofort

rötet, im Schatten wieder farblos wird, und beim Erhitzen unter leichtem Knall verpufft.

0.1896 gr Subst. ergaben 0.0842 gr. Bariumsulfat
$C_{18}H_8O_8N_2Ba$ ber. Ba 26.55%
gef. „ 26.13%

2. Phenylhydrazinsalz. 4 gr. Nitrophenylpropiolsäure werden in 30 ccm Alkohol und 2.5 ccm Phenylhydrazin gelöst. Beim Stehen krystallisiert das Salz aus. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 132-133° und färbt sich an der Sonne oberflächlich braun. Ein Versuch, dieses Salz mit Pyridin in das entsprechende Salz der Isatogensäure umzulagern, ergab ein rotes Harz.

0.0949 gr Subst. ergaben 11.6 ccm N_2 (14°, 737 mm)
$C_{15}H_{13}O_4N_3$ ber. N 14.14%
gef. „ 13.91%

3. As. Methylphenylhydrazinsalz. 4 gr o-Nitro-phenylpropiolsäure und 2.5 ccm Methylphenylhydrazin in 15 ccm Alkohol werden auf dem Wasserbad gelöst und einige Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Salz aus. Umkrystallisiert aus Alkohol erhält man derbe, schöne, gelblichweiße Krystalle vom Smp. 111°.

0.1328 gr Subst. ergaben 15.4 ccm N_2 (16°, 741 mm)
$C_{16}H_{15}O_4N_3$ ber. N 13.37%
gef. „ 13.11%

Der 237°-Körper.

(o-Nitrophenylbrenztraubensäuremethylesterphenylhydrazon).

18 gr o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester werden in einer Lösung von 4.5 ccm Phenylhydrazin in 100 ccm Methylalkohol vorsichtig erwärmt. Der Alkohol darf nicht ins Sieden kommen und eine Gasentwicklung soll nicht eintreten. Sobald die Temperatur zu hoch wird, entstehen Harze. Der Ester löst sich allmählich auf, und nach ca. 20 Minuten Erwärmen innerhalb 30-40°, prüft man durch rasches Abkühlen, ob die Reaktion schon eingetreten ist. Wenn das noch nicht der Fall ist, so krystallisiert

der leicht erkenntliche farblose Ester aus, und man erwärmt weiter. Hat die Vereinigung zwischen Ester und Phenylhydrazin stattgefunden, so fallen beim Abkühlen in größerer Menge orangegelbe, nierige Massen aus. Nun erwärmt man noch ca. 10 Minuten auf obige Temperatur und läßt dann erkalten. Das ausgeschiedene Produkt, verunreinigt mit unverändertem Ester wird abgesaugt. Zur Entfernung des Esters und des Phenylhydrazins wird mit Alkohol gut gewaschen. Ausbeute an Hydrazon 6 gr. Aus den Mutterlaugen können 10 gr Ester regeneriert werden, sodaß man eine Ausbeute von 70-80% berechnet auf das umgesetzte Material erhält.

Umkrystallisiert aus ziemlich viel heißem Methylalkohol, bildet dieses Hydrazon orange-gelbe verfilzte Nädelchen vom Smp. 237°. Es gibt eine dunkelbraune Eisenchloridreaktion, ist in wässrigem Alkali mit rotbrauner Farbe löslich, und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich.

20.725 mg Subst. ergaben 46.605 mg CO_2 und 8.410 mg H_2O
21.920 mg „ „ 49.030 mg „ „ 10.005 mg „
10.630 mg „ „ 1.5 ccm N_2 (24°, 715 mm)
$C_{16}H_{15}O_4N_3$ ber. C 61.34%; H 4.79%; N 13.41%
gef. „ 61.35%; „ 4.54%; „ 13.36%
„ 61.02%; „ 5.10%.

Das Piperidinsalz des 237°-Körpers.

0.5 gr. werden mit ca. 40 ccm Alkohol übergossen und man gibt einen kleinen Ueberschuß an Piperidin zu. Sofort tritt tiefbraune Lösung ein, die man filtriert und im Exsikkator über Schwefelsäure verdunsten läßt. Das Salz krystallisiert in dunkelbraunen sammet-glänzenden Nadeln vom Smp. 105-107°, die man zur Reinigung mit Aether wäscht.

0.1402 gr Subst. verbrauchten 3.53 ccm 1/10-n H_2SO_4
entspr. 0.030 gr. Piperidin
$C_{16}H_{15}O_4N_3 + C_5H_{11}N$ ber. Piperidin 21.35%
gef. „ 21.42%

Das Diaethylaminsalz ist bedeutend weniger beständig.

Aufspaltung des 237°-Körpers.

0.8 gr werden mit einer Lösung von 4.4 gr. kryst. Zinnchlorür und 12 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff versetzt. Geringe Erwärmung tritt ein; der Körper löst sich unter vorübergehender Rotfärbung hellgelb auf. Trägt man die Lösung in ca. 300 ccm Wasser ein, so fallen glänzendweisse Blättchen aus, die umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol, sich als identisch erwiesen mit dem o-Nitrophenylpropiolsäuremethylester. Die Identität wurde bewiesen durch Analyse, Mischprobe und die Umlagerung in den Isatogensäuremethylester. Dem rohen Methylester sind infolge der Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Acetylenverbindung geringe Mengen eines Chlorwasserstoffadditionsproduktes, das sich nicht in Isatogensäuremethylester umlagern lässt, beigemengt.

Analoge Verbindung des 237°-Körpers mit p-Bromphenylhydrazin.

(o-Nitrophenylbrenztraubensäuremethylester-p-bromphenylhydrazon).

2.8 gr. Ester der o-Nitrophenylpropiolsäure und 2.5 gr p-Bromphenylhydrazin werden in 20 ccm Methylalkohol 5 Minuten erwärmt. Aus der braunen Lösung fällt beim Erkalten das p-Bromphenylhydrazon aus, in einer Ausbeute von 0.9 gr. Aus der Mutterlauge lassen sich ungefähr 2 gr Ester regenerieren. Umkrystallisiert aus sehr viel Alkohol, stellt das p-Brom-phenylhydrazon bräunliche Nadeln von Smp. 269° dar. Sie sind ziemlich schwer löslich in Alkali.

0.1298 gr Subst. ergaben 12.7 ccm N_2 (16°, 738 mm)
0.2120 gr „ „ 0.0998 gr AgBr
$C_{16}H_{14}O_4N_3Br$. ber. N 10.71 %; Br. 20.38 %
gef. „ 11.02 %; „ 20.03 %

Analoge Verbindung des 237°-Körpers mit p-Nitrophenylhydrazin.

(O-Nitrophenylbrenztraubenmethylester-p-Nitro-phenylhydrazon)

3 gr Ester und 2 gr p-Nitro-phenylhydrazin werden in 40 ccm Alkohol 10 Minuten erwärmt. Hierauf läßt man erkalten, saugt

vom auskrystallisierten unveränderten p-Nitro-phenylhydrazin ab und überläßt die Mutterlauge der Verdunstung. Dabei krystallisiert das p-Nitrophenylhydrazon, verunreinigt durch Ester, der nicht angegriffen wurde, aus. Dieses wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Undeutliche, braune, flockenartige Krystalle vom Smp. 276°. Sie sind in Alkali sehr leicht mit blauer Farbe löslich.

10.955 mg Subst. ergaben 1.55 ccm N_2 (17°, 719 mm)
$C_{16}H_{14}O_6N_4$ ber. N 15.64 %
gef. „ 15.44 %.

O-Nitrophenylpropiolsäuremethylester und as. Methyl-phenylhydrazin.

4 gr o-Nitro-phenylpropiolsäuremethylester und 2.5 ccm Methyl-phenylhydrazin wurden in 20 ccm Alkohol 20 Minuten gekocht. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung krystallisierte neben unverändertem Ester, ein gelber Körper aus, der umkrystallisiert aus viel Alkohol den Smp. 252 bis 255° zeigte. Gelbe Blättchen, die von heißem Phenylhydrazin nicht weiter angegriffen werden. Betr. Konstitution siehe Theor. Teil S. 34.

21.520 mg Subst. ergaben 57.085 mg CO_2 und 9.080 mg H_2O
10.160 mg „ „ 0.97 ccm N_2 (20°, 722 mm)
C_8H_6ON ber. C 72.72 %; H 4.54 %; N 10.61 %
gef. „ 72.37 %; „ 4.72 %; „ 10.31 %.

O-Nitro-phenylpropiolsäureester und Hydrazinhydrat.

Löst man den Ester in kaltem Methylalkohol, und gibt man einen kleinen Überschuß Hydrazinhydrat hinzu, so fällt nach kurzem Schütteln ein weißer Körper aus. Umkrystallisiert aus Alkohol schmilzt er bei 153° und bildet eine rote Schmelze. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellrot. Läßt man den Körper über Nacht in der Hydrazinhydratlösung stehen, so verwandelt er sich in hellgelbe Flocken, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nädelchen und weiße Prismen ergeben.

4 gr Ester wurden mit 3 ccm Hydrazinhydrat in 50 ccm Alkohol 20 Minuten lang gekocht. Beim Stehen fielen aus der

grünstichigen Lösung undeutlich gelbgrüne Krystalle aus, die aus Eisessig umkrystallisiert, analysiert wurden. Sie sind in Alkohol schwer löslich und schmelzen bei 196°. Ausbeute 0.7 gr. Das umkrystallisierte Produkt ist gelb. Wahrscheinliche Konstitution siehe Theor. Teil S. 34.

21.420 mg Subst. ergaben 39.465 mg CO_2 und 9.125 mg H_2O
12.695 mg „ „ 3.44 ccm N_2 (19°, 717 mm)
$C_8H_8O_2N_4$ ber. C 50.52 %; H 4.16 %; N 29.16 %
gef. „ 50.26 %; „ 4.77 %; „ 29.21 %.

Die Mutterlauge enthält eine weiße Substanz, die nach ihrem Stickstoffgehalt (28.70 %) ebenfalls ein Kondensationsprodukt des Esters mit Hydrazinhydrat sein muß.

14.835 mg Substanz ergaben 3.95 ccm N_2 (19°, 717 mm)
$C_8H_{10}O_2N_4$ ber. N 28.86 %
gef. „ 28.70 %.

E. Angaben über Darstellung von Ausgangsmaterialien.

O-Nitro-zimmtsäure-dibromid.[1])

Am einfachsten gestaltet sich folgendes Verfahren: Die O-Nitrozimmtsäure wird in einer geräumigen Schale mit der 1½-fachen Menge Brom möglichst gut verrieben. Dann läßt man bedeckt über Nacht stehen und wiederholt Tags darauf die Bromierung nochmals mit weniger Brom. Ein Umkrystallisieren des Di-bromids aus Benzol ist unbedingt erforderlich, damit die folgende Bromwasserstoffsabpaltung ein gutes Produkt liefert.[2]) Das beschriebene Verfahren ergab die beste Ausbeute.

Manchmal brachte ich auch die fein pulverisierte Nitrozimmtsäure auf Glasplatten unter eine große Glasglocke und ließ mit der berechneten Menge Brom bis zur Absorption stehen. Dann wurde frisch gepulvert und nochmals mit wenig Brom einige Zeit stehen gelassen.

[1]) vergl. *Baeyer*, B. **13**, 2257 (1880).
2) betr. weiterer Verarbeitung siehe *P. Pfeiffer*, An. **411**, 148, 149 (1916).

o-Nitro-phenylbromacrylsäureaethylester.

1 gr reines o-Nitro-zimmtsäureaethylester-dibromid wird in ca. 5 ccm reinem Pyridin kalt gelöst. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich bromwasserstoffsaures Pyridin aus. Dessen Smp. von 206° ist in der Literatur noch nicht erwähnt. Er wurde an einem, auf direktem Wege dargestellten Produkt kontrolliert.

Die dunkelgefärbte Mutterlauge wird in Aether aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das am besten nach Mischen mit wenigen Tropfen Piperidin krystallisiert. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert zeigt die Substanz den Smp. 59°. und sie gibt bei weiterer Behandlung mit Pyridin im Sonnenlicht kein Isatogen.

0.1466 gr Subst. ergaben 0.9400 gr AgBr
0.1730 gr „ „ 7.5 ccm N_2 (13°, 741 mm)
$C_{11}H_{10}O_4OBr$ ber. Br. 26.63 %; N 4.67 %
gef. „ 27.36 %; „ 4.94 %

---

o-Nitro-zimmtsäuremethylester-di-chlorid.

9 gr o-Nitro-phenylpropiolsäure werden auf dem Wasserbad in ca. 60 ccm 10-proz. methylalkoholischer Salzsäure gelöst. Die Lösung läßt man verschlossen stehen. Zuerst krystallisieren die glänzenden Blättchen des Nitro-phenylpropiolsäureesters aus, man isoliert. Die Mutterlauge läßt man verdunsten, wobei das Ester-dichlorid in großen dicken Platten krystallisiert. Umkrystallisiert aus Alhohol erhält man weiße Nadeln vom Smp. 69°.

0.2111 gr Subst. ergaben 0.1631 gr AgCl
0.1066 gr „ „ 4.9 ccm N_2 (23°, 738 mm)
$C_{10}H_9O_4NCl_2$ ber. Cl 25.51 %; N. 5.03 %
gef. „ 24.96 %; „ 5.00 %

Zusammenstellung der Resultate.

A. Theoretische Ergebnisse:

1. Die Konstitution der Iso-Isatogene wurde eingehend diskutiert, und weitere Gründe für die Existenz der Stickstoff-Sauerstoff-Kohlenstoff-Dreiringformulierung erbracht.
2. Die Rückumlagerung der Iso-Isatogene in die chinoide Form wurde konstatiert.
3. Das Nitro-phenylisatogen bildet Additionsverbindungen mit Acetylchlorid, Essigsäure und Alkohol analog denen der o-Chinone.
4. Lichtsynthetische Darstellung des Di-Isatogens.
5. Isatogene und Iso-Isatogene werden durch Phenylhydrazin zu Keto-Indoleninen und Indoxylen reduziert.
6. Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure reagieren mit den meta-chinoiden Isatogenen unter Bildung von Tri-acetaten, deren stufenweise Verseifung verfolgt wurde.
7. o-Nitro-phenylacetylen, o-Nitro-phenylpropiolsäure und ihre Derivate ergaben mit organischen Basen und auch mit konz. Schwefelsäure keine Isatogene; (ausg. die bereits bekannte Reaktion: o-Nitrophenylpropiolsäureester plus Pyridin oder konz. Schwefelsäure).
8. o-Nitro-phenylacetylen, o-Nitro-phenylpropiolsäure und ihre Derivate mit labil gebundenem Carboxyl ergaben an definierten Produkten Indigo und Isatinderivate.
9. Mit Phenyl-hydrazin und Hydrazin-hydrat gibt o-Nitrophenylpropiolsäureester keine Pyrazolone.
10. Phenylhydrazin und Derivate bilden mit o-Nitrophenylpropiolsäuemethylester ein Additionsprodukt, das sich mit Zinn-

chlorür in Eisessig-chlorwasserstoff in die Komponenten spaltet. (o-Nitro-phenyl-brenztraubensäuremethylester-phenylhydrazon.)

B. Neu dargestellte Verbindungen:

11. Iso-Isatogensäureaethylester.
12. Oxim des Iso-Isatogensäuremethylesters.
13. Acetylchlorid-Additionsverbindung des Nitrophenylisatogens.
14. Essigsäure-Additionsverbindung des Nitro-phenylisatogens.
15. Alkohol-Additionsverbindung des Nitro-phenylisatogens.
16. 6-Nitro-2-phenylindoxyl.
17. α-Acetyl-derivat des Nitro-phenylindoxyl.
18. β-Acetyl-derivat des Nitro-phenylinindoxyl.
19. Chinhydron aus 6-Nitro-2-phenylisatogen und 6-Nitro-2-phenylindoxyl.
20. 6-Nitro-2-phenyl-3-ketoindolenin-phenylhydrazon.
21. 2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenin.
22. Oxim des 2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenins.
23. Phenylhydrazon des 2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenins.
24. Triacetat aus Isatogensäuremethylester.
25. Triacetat aus 6-Nitro-2-phenylisatogen.
26. Diacetat aus 6-Nitro-2-phenylisatogen.
27. Monoacetat durch Verseifung des Diacetats.
28. Verbindung unbekannter Konstitution aus 6-Nitro-2-phenylisatogen und Malonester in Gegenwart von Piperidin.
29. Deren Oximierungsprodukt.
30. Deren Acetylierungsprodukt.
31. Weitere Verbindung unbekannter Konstitution aus Nitrophenylisatogen und Malonester in Gegenwart von Piperidin.
32. Roter amorpher Körper $C_{32}H_{20}O_9N_5$.

33. Roter amorpher Körper $C_{32}H_{24}O_5N_5$.
34. Grüner amorpher Körper $C_8H_4NO_3$.
35. Verbindung fragl. Konstitution aus o-Nitro-phenylpropiolsäure und Phenylhydrazin (grüner Körper) (Smp. 230°).
36. Isatin-diphenylhydrazon.
37. Isatin-α-phenylhydrazon.
38. Isatin-o-ditolil.
39. Polymeres des o-Nitro-styrol.
40. Baryumsalz der o-Nitro-phenylpropiolsäure.
41. Phenylhydrazinsalz der o-Nitrophenylpropiolsäure.
42. as. Methyl-phenyldrazinsalz der o-Nitro-phenylpropiolsäure.
43. o-Nitro-phenylbrenztraubensäuremethylester-phenylhydrazon (237° - Körper).
44. Dessen Piperidinsalz.
45. o-Nitro-phenylbrenztraubensäuremethylester-p-brom-phenylhydrazon.
46. o-Nitro-phenylbrenztraubensäuremethylester-p-Nitrophenylhydrazon.
47. Körper fraglicher Konstitution aus o-Nitro-phenylpropiolsäuremethylester und as. Methyl-phenylhydrazin.
48. o-Nitro-phenyl-triazol.
49. o-Nitro-phenyl-bromacrylsäureaethylester.
50. o-Nitro-zimmtsäuremethylester-dichlorid.

C. Neue Darstellungsmethoden:

51. Isatin-dianil aus o-Nitro-phenylpropiolsaurem Baryum und Anilin.
52. Indoxylsäuremethylester durch Reduktion von Isatogensäureester, Iso-Isatogensäureester und 2-Carbo-methoxy-3-ketoindolenin.

VITA.

Ich, *Adolf Bolliger,* von Schmiedrued (Aargau) bin geboren am 8. Oktober 1897 in Zürich als ältester Sohn des Bäckermeisters Adolf Bolliger und seiner Gattin Eugenie geb. Ackermann.

Zwei Jahre nach meiner Geburt siedelten die Eltern nach Baden (Aargau) über. Ich besuchte die dortige Gemeinde- und Bezirksschule. Im 16. Altersjahr trat ich an das Literargymnasium in Zürich über. Herbst 1916 erhielt ich das Reifezeugnis.

Infolge längerem Grenzdienst konnte ich mich erst im Sommer 1917 an der Universität Zürich immatrikulieren lassen. Ich arbeitete in der anorganischen Abteilung unter Prof. *A. Werner.*

Im Sommersemester 1918 studierte ich an der Universität Genf im organischen Laboratorium unter der Leitung von Prof. *A. Kaufmann.* Während dieser ersten Semester wurde mein Studium durch weiteren Aktivdienst einige Male unterbrochen.

Herbst 1918 bezog ich wieder die Universität Zürich, vervollständigte bei Prof. *P. Karrer* meine anorganische und organische Vorbildung und bestand die Vorexamina in Chemie und Mineralogie.

Im Wintersemester 1919 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und begann unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. *P. Ruggli* die vorliegende Arbeit, die ich im Sommer 1921 abschloß.

Es ist mir eine angenehme Pflicht sowohl meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. *P. Ruggli* für seine Anregungen und Ratschläge, wie auch Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* für seine freundliche Aufnahme in seinem Institut meinen Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten:

In Zürich: *A. Werner, H. Abeljanz, K. Agthe, P. Karrer, G. Jantsch, E. Meyer, Fueter, Grubenmann, Lifschitz, Medicus.*

In Genf: *A. Kaufmann, Ph.-A. Guye.*

In Basel: *H. Rupe, Fr. Fichter, P. Ruggli, A. Bernoulli, A. Hagenbach, H. Zickendraht, R. Michels.*

Allen diesen Herren sei für Ihre Bemühungen bestens gedankt.